Phys. Lab.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.20 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.20, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.30, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Lotzerstr. 43, führt. Bücher sendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 3. 1. Februar 1925. No. 679. Printed in Germany. 26. Jahrgang.

Not to be

INHALT:

Originalmitteilungen:

Th. Duseberg, Über die Absorption von Fluorenszenzlicht in der emittierenden Substanz.

G. Pleuger, Beiträge zur Kenntnis der Löslichkeit in Flüssigkeitsgemischen.

E. Wöhlisch, Versuch einer theoretischen Stöchiometrie der Raumerfüllung und der intermolekularen Kräfte flüssiger organischer Verbindungen. I.

E. Wöhlisch, Versuch einer theoretischen Stöchiometrie der Raumerfüllung und der intermolekularen Kräfte flüssiger organischer Verbindungen. II.

T. Oryng, Über die physikalische Definition der bunten Körperfarben.

G. Stetter, Über Systeme, die auf atmosphärische Störungen anders ansprechen als auf Radioschwingungen.

Besprechungen:

C. Bischof, Die feuerfesten Tone und Rohstoffe.

Personalien.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Spindler & Hoyer G. m. b. H.

Mechanische und optische Werkstätten

Göttingen 3.

Apparate für luftelektrische und radioaktive Messungen
Erdbebenregistrierapparate
Normalbatterien
Kondensatoren
Mikrowage
Quarzfadenelektroskop nach Wiechert
(siehe Abbildung).

Einbanddecken zur Physikalischen Zeitschrift 1924 sind vorrätig und können zum Preise von G.-M. 5.— durch jede Buchhandlung oder vom Verlag S. Hirzel in Leipzig, Königstr. 2 bezogen werden.

Neuste Konstruktion!

Kugelepiskop. D.R.P. 250314.

Franz Schmidt & Haensch

Berlin S. 42, Prinzessinnenstraße 16

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.

Neue optische Spezialinstrumente eigener Konstruktion, Polarisations-, Spektral-, Projektionsapparate, Episkope u. a.

Preislisten kostenlos.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 3. 1. Februar 1925. Redaktionsschluß für No. 5 am 10. Februar 1925. 26. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

Th. Duseberg, Über die Absorption von Fluoreszenzlicht in der emittierenden Substanz. S. 157.

G. Pleuger, Beiträge zur Kenntnis der Löslichkeit in Flüssigkeitsgemischen. S. 167.

E. Wöhlisch, Versuch einer theoretischen Stöchiometrie der Raumerfüllung und der intermolekularen Kräfte flüssiger organischer Verbindungen. I. S. 170.

E. Wöhlisch, Versuch einer theoretischen Stöchiometrie der Raumerfüllung und der intermolekularen Kräfte flüssiger organischer Verbindungen. II. S. 177.

T. Oryng, Über die physikalische Definition der bunten Körperfarben. S. 185.

G. Stetter, Über Systeme, die auf atmosphärische Störungen anders ansprechen als auf Radioschwingungen. S. 187.

Besprechungen:

C. Bischof, Die feuerfesten Tone und Rohstoffe. S. 188.

Personalien. S. 188.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über die Absorption von Fluoreszenzlicht in der emittierenden Substanz.

(Auszug aus der Gießener Dissertation.)

Von Th. Duseberg.

§ 1. Anlaß der Untersuchung. Veranlassung den Veränderungen des Fluoreszenzlichtes beim Durchgang durch die fluoreszierende Lösung nachzugehen, gab eine Gesetzmäßigkeit bei der Absorption charakteristischer Strahlen des Röntgenlichtes. Es liegt ja nahe, zu einer Erscheinung, die sich bei der Fluoreszenz des Röntgenlichtes zeigt, eine entsprechende bei der gewöhnlichen Photofluoreszenz zu vermuten.

Bekanntlich werden die Serien des Linienspektrums der charakteristischen Strahlung immer von wohldefinierten Wellenlängenbezirken mit scharfer Kante gegen kleinere Frequenzen erregt. Trägt man den lg der Meßwerte des Absorptionskoeffizienten als Ordinate und den lg der Wellenlänge als Abszisse auf, so zeigt die entstehende Kurve[1]), daß der Absorptionskoeffizient an bestimmten Stellen des Spektrums einen plötzlichen Abfall erfährt, während er im übrigen stetig ansteigt. Die charakteristischen Strahlen liegen ihrer Frequenz nach unterhalb der Absorptionsbandkante. Treffen sie auf eine dem Antikathodenmaterial gleiche Substanz, so werden sie daher von dieser durchgelassen. Und zwar gehen sie besser durch als Strahlen größerer Frequenz, die noch im Absorptionsgebiet liegen; sie gehen auch besser durch als die anderen charakteristischen Strahlen unmittelbar kleinerer Frequenz, für die der Absorptionskoeffizient schon wieder wächst. Entsprechend kann man bei der gewöhnlichen Fluoreszenzerscheinung erwarten, daß Fluoreszenzstrahlen bestimmter Wellenlänge verhältnismäßig besser von der Muttersubstanz durchgelassen werden als Strahlen benachbarter Wellenlängen.

§ 2. Versuchsanordnung. Um diese Vermutung zu prüfen, schlug ich folgenden Weg ein: Eine fluoreszierende Lösung wurde mit weißem Licht einer Liliputbogenlampe erregt. Aus dem entstehenden Fluoreszenzlicht wurden zwei gleich helle Strahlenbündel ausgesondert, von denen das eine durch die gleiche fluoreszierende Lösung, das andere nur durch das Lösungsmittel geschickt wurde. Sodann wurden beide Strahlenbündel auf ihre Intensität verglichen. Zum Vergleich wurde das Spektralphotometer von König-Martens benutzt.

Im einzelnen gestaltete sich die Versuchsanordnung folgendermaßen: Ein paralleles Strahlenbündel der Lampe fällt auf die Oberfläche der fluoreszierenden Lösung, die sich in einem rechteckigen Glastrog befindet (Fig. 1). Ein Schirm läßt nur einem schmalen Lichtbündel längs der vorderen Glaswand Durchgang. Der obere Rand des Troges ist mit schwärzem Papier überklebt, so daß kein Licht die Glaswände von oben durchleuchten kann. Von dem entstehenden Fluoreszenzlicht wird dasjenige in den Spalt des Photometerkopfes

[1]) Vgl. Glocker, Absorptionsgesetze für Röntgenstrahlen. Physik. Zeitschr. 19, 66, 1918.

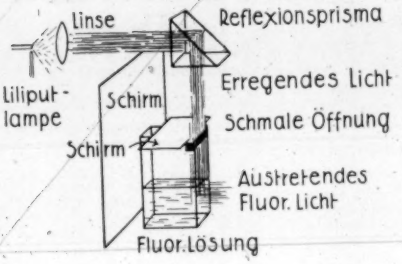


Fig. 1 Lichtführung

eingelassen, das senkrecht zur Einfallsrichtung des erregenden Lichtes durch die Vorderwand des Glastroges austritt. Bei dieser Lichtführung legt das erregende und das ausgestrahlte Licht einen möglichst kleinen Weg innerhalb der Flüssigkeit zurück (Fig. 2 Lichtführung

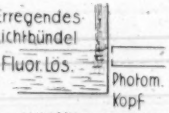


Fig. 2 Lichtführung beim Kurzdurchgang

beim Kurzdurchgang), und das austretende Licht besteht nur aus reinem Fluoreszenzlicht.

Daneben wird noch eine etwas abgeänderte Lichtführung angewandt. Das einfallende Lichtbündel mäßiger Breite hat von der Vorderwand des Glasgefäßes noch einen gewissen Abstand, so daß das erzeugte Fluoreszenzlicht

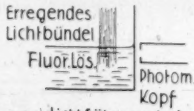


Fig. 3 Lichtführung beim Langdurchgang

sogleich die Lösung in einer gewissen Schichtdicke durchqueren muß (Fig. 3 Lichtführung beim Langdurchgang). In beiden Fällen der Lichtführung liegt der obere Spaltrand des Photometerkopfes etwas tiefer als der Flüssigkeitsspiegel, um dem Öffnungswinkel des Spaltes nur fluoreszierendes Licht zuzuführen.

Von den beiden aus dem Photometerkopf austretenden Strahlenbündeln geht das eine durch die Fluoreszenzlösung, das andere durchläuft als Vergleichslicht das Lösungsmittel, um sich ebenfalls dessen Absorption auszusetzen. Beide Flüssigkeiten befinden sich in einem Doppelabsorptionstrog unmittelbar vor dem Photometer-Doppelspalt.

§ 3. Beziehung zwischen den abgelesenen Winkeln und dem Extinktionskoeffizienten. Durch Drehung des Nikols am Beobachtungsrohr des Apparates um den Winkel α_1 werden die beiden Strahlenbündel ausgeglichen. Nach Umstellen des Troges, so daß das ehemalige Vergleichslichtbündel durch die Fluoreszenzlösung geht, sei der Nikol um den Winkel α_2 gedreht. Den Zusammenhang zwischen den abgelesenen Drehwinkeln α_1 und α_2 einerseits und dem Extinktionskoeffizienten ε_F der Fluoreszenzlösung und dem Extinktionskoeffizienten ε_M des Lösungsmittels andererseits vermittelt folgende Beziehung [1])

$$\lg \operatorname{tg} \alpha_1 - \lg \operatorname{tg} \alpha_2 = h(\varepsilon_F - \varepsilon_M),$$

in der h die Schichtdicke der beiden Flüssigkeiten im Absorptionstrog bedeutet.

Wegen Verwendung farbloser Lösungsmittel und Beobachtungen im sichtbaren Gebiet kann $\varepsilon_M = 0$ angenommen werden. Da es nur auf Verhältniswerte ankommt, kann $h = 1$ gewählt werden; denn auch für verdünnte Fluoreszenzlösungen gilt das Beersche Gesetz [2]). Es bleibt dann

$$\varepsilon = \lg \operatorname{tg} \alpha_1 - \lg \operatorname{tg} \alpha_2$$

als Beziehung, die zur Berechnung des Extinktionskoeffizienten aus den gemessenen Winkeln dienen soll.

Die Messungen und ihre Deutung.

§ 4. a) Rhodamin. Eine alkoholische Rhodaminlösung günstigster Konzentration wurde in der in § 2 beschriebenen Weise beleuchtet. Das Licht der Lampe fiel in 3 mm Breite auf die Flüssigkeitsoberfläche; das entstehende Fluoreszenzlicht trat unmittelbar in den Photometerkopf (wie in Fig. 2). Vor den Eintrittsspalt des Photometers wurde das Doppelabsorptionsgefäß mit der Rhodaminlösung und dem Alkohol gebracht. Das Beobachtungsrohr wurde zunächst so gerichtet, daß die Farbe kürzester Wellenlänge noch sichtbar war.

1) F. F. Martens u. F. Grünbaum, Über eine Neukonstruktion des Königschen Spektralphotometers. Ann. d. Phys. **12**, 996, 1903.

2) E. L. Nichols and E. Merritt, Studies in luminiscence (Washington 1912), S. 38. Ebenda wird die Gültigkeit des Lambertschen Gesetzes der Lichtschwächung für verdünnte Fluoreszenzlösungen dargetan, das bei der Ableitung obiger Beziehung benutzt wird.

Die Trommel der Mikrometerschraube zeigte dann auf 2,8, was gemäß einer Eichkurve einer Wellenlänge $\lambda = 0{,}528\,\mu$ entspricht [1]).

Bei dreimaliger Einstellung auf gleiche Felderhelligkeit ergab sich im Mittel ein Drehwinkel von 79,8°. Um einem etwaigen Apparatfehler bei der Festlegung der Nullpunktsmarke zu entgehen, wurden zugleich auch Winkelablesungen im II. Quadranten vorgenommen; im Mittel bekam man 96,5°. Aus den beiden Winkelwerten ergibt sich infolge der Nullpunktskorrektion

$$\alpha_1 = (180 + 79{,}8 - 96{,}5) : 2 = 81{,}65^0 = 81^0\,39'.$$

In gleicher Weise wurde bei den Trommelstellungen 2,9 bis 3,4 — also für Licht verschiedener Wellenlängen — die Winkel α_1 bestimmt.

Der Doppeltrog wurde umgestellt. Darauf wurden in ganz entsprechender Weise wie α_1 die Winkel α_2 bestimmt, und zwar ebenso für die Trommelstellung von 2.8 bis 3,4. Aus α_1 und α_2 berechnet sich der Extinktionskoeffizient gemäß der aufgestellten Beziehung.

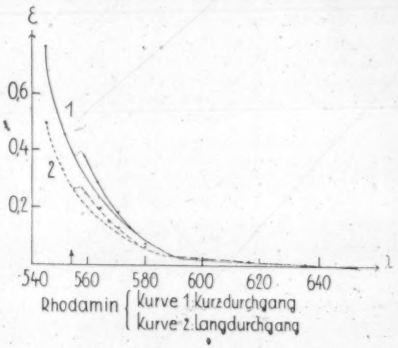
Tabelle 1.

Trommelstellung	Wellenlängen λ in $\mu\mu$	Extinktionskoeffizient ε
2,8	528	1,473
2,9	545	0,756
2,95	551	0,468
2,975	559	0,379
3	563	0,276
3,025	567	0,232
3,05	571	0,169
3,1	580	0,078
3,2	598	0,019
3,3	616	0,013
3,4	634	0,01

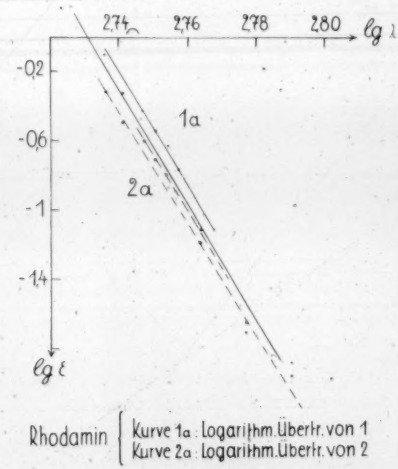
Nebentabelle I.

Tr.-St.	α_1	α_2	ε
2,950	64° 18′	34° 45′	0,476
2,955	62° 48′	34° 36′	0,450
2,960	62° 45′	36° 3′	0,426
2,965	61° 48′	36° 9′	0,407
2,970	61° 30′	36° 45′	0,392
2,975	60° 45′	37°	0,375

Die Meßergebnisse gibt Tabelle I mit einer Nebentabelle wieder. Die graphische Darstellung gibt Kurve 1. Sie zeigt einen gleichmäßigen Abfall der ε-Werte bis auf das Intervall etwa von $\lambda = 0{,}551$ bis $0{,}571\,\mu$. Zur Aufklärung dieser Unregelmäßigkeit wurde die Kurve logarithmisch übertragen (Kurve 1 a). Werte, die bei Kurve 1 sich dem Exponentialkurvenverlauf einfügen, liegen bei 1 a auf einer Geraden, während die logarithmischen Werte des Ausnah-



meintervalls auf einer besonderen Geraden parallel der ersten liegen. Daraus geht hervor, daß die ε-Werte in dem betrachteten Intervall gesetzmäßig abweichen. Diese Werte sind grösser als der allgemeine Kurvenverlauf erwarten



ließe. Beim Übergang zu diesem Intervall muß also ein relatives Minimum oder mindestens ein Wendepunkt liegen.

Aufschluß darüber sollten die in der Nebentabelle I wiedergegebenen Zwischenmessungen bringen; aber auch hier ändert sich ε

[1]) Es handelt sich natürlich immer um einen engbegrenzten Wellenlängenbereich um diese angegebene Wellenlänge; das trägt dann dazu bei, daß die Extinktionskoeffizienten beim Kurz- und Langdurchgang verschieden große Werte erhalten.

monoton. Nur der Winkel α_2 weist ein relatives Minimum auf, das bei der Berechnung von ε sich nicht mehr geltend macht. Dieser Umstand deutet darauf hin, daß die Monotonie der ε-Kurve nur scheinbar ist, und daß die kleine Veränderung in ihrem Verlauf sich auch dem genauen Nachweis durch die Zwischenmessungen entzieht; denn es kann ja mit dem Photometer nur Licht schmaler Wellenlängenbereiche untersucht werden, die sich bei weiteren Zwischenmessungen überdecken. Allein auf Grund der nichtmonotonen Winkeländerung ist schon anzunehmen, daß dieses Intervall mit einem Minimum einsetzt.

Dafür spricht auch die Untersuchung beim Langdurchgang des Lichtes (Fig. 3). Das erregende Lichtbündel war 1 cm tief; die unbeleuchtete Durchgangsschicht war ebenso tief. Die Meßergebnisse sind in der Tabelle II mit einer Nebentabelle, der Kurve 2 und der logarithmischen Übertragung 2a wiedergegeben.

Tabelle II.

λ	ε
545	0,498
551	0,321
559	0,249
563	0,198
567	0,158
571	0,124
580	0,065
598	0,021
616	0,011
634	0,003
653	— 0,004

Nebentabelle II.

Tr.-St	ε
2,950	0,258
2,955	0,260
2,960	0,248
2,965	0,243
2,970	0,225
2,975	0,222

Die ε-Werte der Tabelle II nehmen ständig ab; in der Nebentabelle steigen sie kurz an, um wieder zu fallen. Demnach liegt nach $\lambda = 0{,}551\,\mu$ ein relatives Minimum. Die Übertragung 2a zeigt, daß der Kurve 2 eine einzige Exponentialkurve zugrunde liegt, von der sich nur die Werte in dem Intervall von $\lambda = 0{,}559$ bis $0{,}571\,\mu$ gesetzmäßig erheben. Der Übergang zu diesem Ausnahmebereich der relativ höheren Werte macht ebenfalls eine relative Senkstelle gewiß.

Die Untersuchung ergibt, daß das spektral zerlegte Fluoreszenzlicht des Rhodamins beim Durchgang durch die Lösung von kürzeren zu längeren Wellenlängen fortschreitend immer besser durchgelassen wird; nur ein gewisser Wellenlängenbereich ($\lambda = 0{,}559$ bis $0{,}571\,\mu$) wird verhältnismäßig stärker absorbiert, als zu erwarten ist. Ein enges Gebiet vor diesem Bereich wird im Vergleich zu seinem Nachbargebiet weniger stark absorbiert, was sich in dem Minimum des Extinktionskoeffizientenverlaufs bei $0{,}551\,\mu$ bemerkbar machte. Nun liegt gerade bei $\lambda = 0{,}554\,\mu$ das (in der Kurve 1 und 2 mit einem Pfeil bezeichnete) Intensitätsmaximum des Rhodaminfluoreszenzspektrums [1]). Es fällt somit das relative Minimum der Extinktionskoeffizientenkurve mit dem Maximum der Intensitätskurve des Fluoreszenzspektrums zusammen. Das bedeutet, daß das Fluoreszenzlicht aus dem Wellenlängengebiet größter Intensität von der emittierenden Lösung besser durchgelassen wird, als das Fluoreszenzlicht benachbarter Wellenlängen.

b) Eosin. In gleicher Weise wurde eine 0,04 proz. alkoholische Eosinlösung untersucht. Tabelle III und Kurve 3 mit der logarithmischen Übertragung 3a geben die Meßergebnisse wieder beim Kurzdurchgang mit 3 mm tiefem erregendem Lichtbündel. Tabelle IV enthält die Werte bei einer Messung mit der zweiten Lichtführungsart mit einer 1 cm tiefen leuchtenden und einer 1 cm tiefen unbeleuchteten durchquerten Flüssigkeitsschicht.

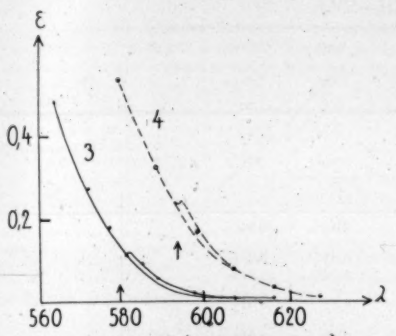
Tabelle III u. IV.

	Tabelle III Kurzdurchgang	Tabelle IV Langdurchgang
λ	ε	ε
563	0,5	0,205
571	0,278	0,133
576	0,18	
580	0,177	0,07
585	0,08	0,052
589	0,046	0,04
593		0,031
598	0,026	0,024
607	0,003	0,011
616	0,0015	0,004
625		0,004
634		0,002

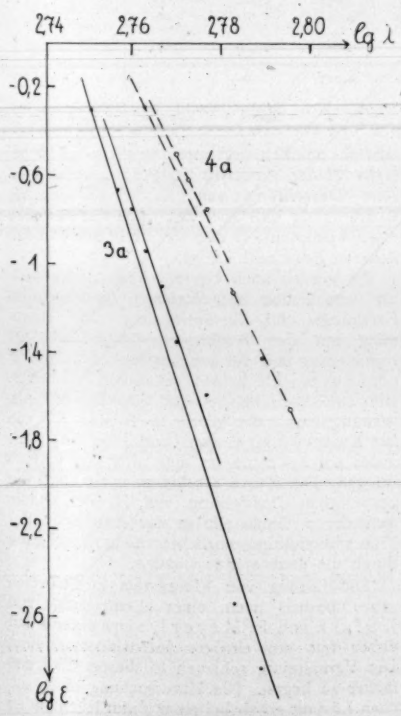
Kurve 3 ähnelt einer Exponentialkurve bis auf eine Abweichung um $\lambda = 0{,}580\,\mu$, die auch die logarithmische Übertragung 3a deutlich erkennen läßt. Eine graphische Darstellung der Werte aus Tabelle IV zeigt bei der gleichen Stelle eine Unregelmäßigkeit. In diesem Gebiet wurden daher weitere Prüfungen vorgenommen. Es wurden bei verschiedenen Konzentrationen und Beleuchtungsweisen Versuche angestellt, die darauf hinwiesen, daß bei $\lambda = 580$ ein relatives Minimum der ε-Werte liegt. Am deutlichsten war das Ergebnis bei einer Untersuchung einer neunfach verdünnten Lösung mit der ersten Lichtführungsweise (5 mm leuchtende Schicht); Tabelle V gibt das Ergebnis.

Es tritt also ein relatives Minimum im ε-Verlauf vor $\lambda = 0{,}580\,\mu$ auf, wo das Intensi-

1) E. Nichols u. E. Merritt, Phys. Rev. 19, 20, 1904.



Kurve 3: Eosin (Kurzdurchgg)
Kurve 4: Naphtalinrot (Kurzdurchgg)



Kurve 3a: Log. Übertr. von 3
Kurve 4a: Log. Übertr. von 4

tätsmaximum des Fluoreszenzspektrums von Eosin liegt [1]). Das bedeutet, daß der Teil des Fluoreszenzlichtes von Eosin, der am stärksten emittiert wird, verhältnismäßig besser durchgelassen wird als der Teil des Fluoreszenzlichtes, der ihm spektral benachbart liegt.

Tabelle V.

Tr.-St.	λ	ε
3,05	571	0,082
3,06		0,062
3,07		0,066
3,08		0,053
3,09		0,048
3,10	580	0,037

c) Naphthalinrot. Es wurde eine 15-fache Verdünnung einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Naphthalinrot untersucht. Die Meßergebnisse finden sich in Tabelle VI mit zugehöriger Kurve 4 und 4a und in Tabelle VII.

Tabelle VI u. VII.

	Tabelle VI Kurzdurchgang 5 mm leucht. Schicht	Tabelle VII Langdurchgang 8 mm leucht. Schicht 4 mm unbel. Schicht
λ	ε	ε
580	0,529	0,433
589	0,320	0,280
593,5	0,235	0,219
598	0,168	0,160
607	0,075	0,085
616	0,037	0,049
625	0,022	0,044
634		0,036
643		0,020

Kurve 4 ist an der in Betracht kommenden Stelle $\lambda = 0{,}594\,\mu$, dem Maximum des Fluoreszenzspektrums [2]), im geringen Maße unregelmäßig. Die logarithmische Darstellung 4a macht hier einen Sprung. Aus ihr erkennt man, daß die Extinktionskurve aus einer Exponentialkurve besteht, die in einem gewissen Intervall nach größeren Werten verschoben ist. Vor dem Anstieg zu den relativ größeren Werten liegt vermutlich eine Senkstelle.

Die Ergebnisse der Tabelle VII bringen keinen weiteren Einblick als die vorherigen.

Offenbar liegt bei $\lambda = 0{,}594$ ein relatives Minimum in der Extinktionskurve, das mit dem Maximum in der Intensitätskurve des Fluoreszenzspektrums von Naphthalinrot zusammenfällt.

d) Fluoreszëin. Die bisher untersuchten Stoffe besitzen in ihrem Fluoreszenzspek-

1) E. Nichols u. E. Merritt, Phys. Rev. 18, 416, 1904.
2) Ebenda.

Tabelle VIII—XV.

λ	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	
	Kurz-	Lang-	Kurz-	Kurz-	Kurz-	Kurz-	Lang-		-Durchgang mm leuchtende Schicht
	3	10	3	5	7	15	20		
		10					15		mm unbeleuchtete Durchgangsschicht
	konz.	konz.	konz.	verd.	verd.	verd.	verd.	siehe Text	Lösung
469					0,08				
481	0,375	0,306	0,243		0,029				
495	0,176	0,178	0,119	0,033	0,018	0,043	0,053		
502	0,127								
511	0,081	0,117	0,07	0,018	0,0038	0,038	0,028		
518				0,013		0,035	0,014		
519	0,056		0,077						
528	0,047	0,095	0,111	0,021	0,0031	0,03	0,013	0,021	
536	0,048		0,093						
545	0,04	0,067	0,078	0,01	0,0114	0,04	0,017	0,008	
551	0,034	0,066	0,07						ε-Werte
563		0,056	0,077	0,014	0,01	0,034	0,017	0,005	
566				0,014		0,024	0,007		
571		0,05							
580		0,038	0,045	0,008	0,0069	0,031	0,002	— 0,005	
598		0,027	0,023	0	0,0091	0,035	0	— 0,001	
607		0,027	0,038						
616		0,017	0,001	0,005	0	0,028	0,006	— 0,011	
625		0,011	— 0,046						
934		0,017		0	— 0,009	0,027	0		
653		0,005							
	Kurve 5			Kurve 6			Kurve 7	Kurve 8	

trum nur ein Intensitätsmaximum. Bei ihnen tritt nach unserer Feststellung nur ein einziges relatives Minimum bei der Extinktion eigenen Fluoreszenzlichtes auf. Fluoreszëin mit drei Intensitätsmaxima bei $\lambda = 0{,}517$ [1]), 0,566 und 0,616 μ [2]) im Spektrum läßt demgemäß drei Minima bei der Extinktion seines eigenen Lumineszenzlichtes erwarten. Zu ihrem Nachweis wurden verschiedenartige Versuche angestellt. Ein Teil der Meßergebnisse liegt im obenstehenden Überblick vor (Tabelle VIII—XV). Die konzentrierte Lösung war 0,02 proz.; die verdünnte war 0,0025 proz. Aus dem Beobachtungsmaterial ist folgendes zu ersehen: Kurve 5 zeigt nach $\lambda = 0{,}517$ eine Senke. Bei Kurve 6 fällt die 1. Senkstelle mit dem Intensitätsmaximum 0,517 zusammen, während die beiden anderen Senkstellen gegenüber dem 2. und 3. Intensitätsmaximum nach kürzeren Wellenlängen verschoben sind. Hier nicht wiedergegebene graphische Darstellungen von IX und X ergeben das gleiche Bild. Die Verschiebung der Senkstellen in der ε-Kurve geht auf eine Eigenschaft fluoreszierender Lösungen zurück (S. 163, 2. Spalte).

Aus dem Abfall der Kurve 7 bei 0,566 μ, wo das 2. Intensitätsmaximum liegt, kann man auf die 2. Senkstelle schließen. Die Tabelle XIII läßt sie deutlich erkennen, da die ε-Werte bei 0,580 wieder erheblich steigen. Eine graphische Darstellung von XII ähnelt ebenso Kurve 7; sie läßt aber der Lage der 2. Senke einen Spielraum, so daß sie hierin keinen deutlicheren Entscheid bringt.

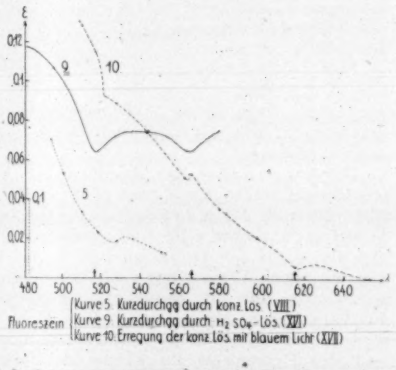
Es wurden auch Untersuchungen angestellt mit verschieden konzentrierten Lösungen im Erregungs- und Absorptionstrog. Die Anordnung mit der verdünnten Lösung im Erregungstrog und der konzentrierten im Absorptionstrog brachte keinen genaueren Aufschluß. Die Untersuchung bei der umgekehrten Anordnung ergab die Werte in Tabelle XV, die zur Kurve 8 aufgetragen sind. Die Lage des Tales bei $\lambda = 0{,}566$ ist hier nicht genau festzulegen. Die Kurve 8 erbringt mit 6 (und der graphischen Darstellung von X) den Nachweis der 3. Senkstelle in der Extinktion des Fluoreszëinlumineszenzlichtes beim Durchgang durch die emittierende Lösung.

Die Lösung von Fluoreszëin in Schwefelsäure besitzt nach einer Bemerkung von J. Stark und R. Meyer [1]) eine Bande und daher nur ein einziges Intensitätsmaximum. Die Verhältnisse schienen in diesem Fall einfacher zu liegen. Die Untersuchung einer solchen Lösung ergab bei einer 7 mm leuchtenden

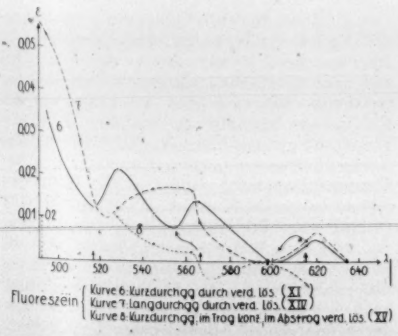
1) E. Nichols u. E. Merritt, Phys. Rev. **18**, 416, 1904.
2) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**, 399, 1872.

1) J. Stark u. R. Meyer, Physik. Zeitschr. **8**, 251, 1907.

Schicht (wie Tabelle XVI und Kurve 9 darlegen), daß die Extinktionskurve bei $\lambda = 0{,}517$ und $0{,}566\,\mu$ je ein Tal aufweist. Demnach besitzt die Intensitätskurve zwei Maxima. Die Kurve 9 bietet einen guten Beleg für unsere bisherige Feststellung.



Zur weiteren Prüfung wurde die konzentrierte alkoholische Fluoreszeïnlösung mit blauem Licht erregt. Das Licht der Liliputlampe ging gradsichtig durch eine 7 mm blaue Schicht von Kupfervitriol und Ammoniak und durch eine 5,5 cm dicke Schicht der Fluoreszenzlösung. Nach dem Durchlauf dieser ansehnlichen Schicht war das erregungsfähige Licht aufgebraucht und das entstandene Luminiszenzlicht ging in derselben Richtung weiter in den Apparat. Das Ergebnis liegt in Tabelle XVII und Kurve 10 vor.



Die Täler treten an den drei erwarteten Stellen gut hervor; besonders das mittlere, während die anderen aus der plötzlichen Veränderung der Kurvenrichtung zu erkennen sind. Bemerkenswert ist, daß die Senkstellen unverschoben sind.

Tabelle XVI u. XVII.

	Tabelle XVI	Tabelle XVII
λ	ε	ε
481	0,117	
495	0,106	
511	0,077	0,128
518	0,063	0,115
528	0,071	0,88
536	0,073	
545	0,072	0,072
563	0,063	0,051
566		0,052
580	0,074	0,034
598		0,021
616		0,006
634		0,005
653		0,0

Wie in vorherigen Fällen die Verschiebungen der Senkstellen nach kürzeren Wellenlängen zu erklären sei, blieb noch dahingestellt. Die Verschiebung der 2. und 3. Senkstellen trat ein, wenn das erregende Lichtbündel schmal war und das Fluoreszenzlicht aus geringer Tiefe kam. W. Rohn[1]) fand, daß Lumineszenzlicht von Fluoreszëin, das aus geringer Tiefe kommt, einbandig ist, und daß solches aus größerer Tiefe stammende infolge der Absorption zweibandig erscheint. Die beiden Intensitätsmaxima rücken um so weiter (bis zu einer bestimmten Grenze) voneinander ab, je länger der Weg ist, den das erregte Licht in der Lösung zurücklegt. Daher können auch beim Kurzdurchgang die 2. und 3. Minima der Extinktion noch nicht an ihre endgültige Stelle gelangt sein. Damit erklärt sich auch, weshalb J. Stark und R. Meyer der Lösung von Fluoreszëin in Schwefelsäure nur ein Band mit einem Maximum zuschreiben.

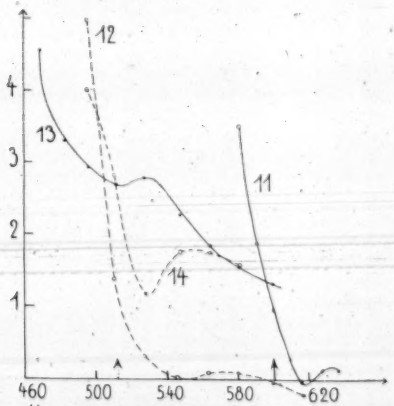
Bei Fluoreszëin finden wir entsprechend den drei Intensitätsmaxima im Lumineszenzspektrum auch drei Minima im Verlauf der Extinktion des Lumineszenzlichtes beim weiteren Durchgang durch die Lösung. Bei geeigneten Bedingungen fallen die Minima mit den Maxima zusammen; und zwar tritt dies um so besser ein, je tiefer die fluoreszierende Schicht ist, während bei dünner Schicht das 2. und 3. Minimum nach kleineren Wellenlängen verschoben sind.

e) Isochinolinrot, Uranin, Anilingelb, Chininsulfat. Der gefundene Tatbestand, daß das Fluoreszenzlicht größter

1) W. Rohn, Fluoreszenzeigenschaften des Fluoreszëin-Natriums in Lösung. Ann. d. Phys. **38**, 1014, 1912.

Intensität unbehelligter die emittierende Lösung durchquert als das Fluoreszenzlicht der angrenzenden Wellengebiete, wurde noch bei anderen Stoffen nachgeprüft, um zu erkennen, ob eine allgemeine Eigenschaft fluoreszierender Lösungen vorliegt. Es wurden untersucht die alkoholischen Lösungen von:

Isochinolinot, bei Kurzdurchg. mit 5 mm leucht. Schicht; Ergebnis gibt Kurve 11.
Uranin, bei Kurzdurchg. mit 5 mm leuchtender Schicht; Ergebnis gibt Kurve 12.
Anilingelb, bei Kurzdurchg. mit 4 mm leucht. Schicht; Ergebnis gibt Kurve 13.
Chininsulfat, bei Kurzdurchg. mit 5 mm leucht. Schicht; Ergebnis gibt Kurve 14.



Alle vier Kurven haben deutliche Senkstellen. Die Intensitätsmaxima dieser Stoffe sind bis auf Chininsulfat nicht wie die der bisher untersuchten Stoffe in der Literatur angegeben. Sie mußten daher eigens ermittelt werden.

Dazu wurde ebenfalls das König-Martenssche Spektralphotometer benutzt. Eine 700-kerzige Glühfadenlampe diente gleichzeitig als erregende und als Vergleichs-Lichtquelle. In den einen Teil des Doppelspaltes des Photometers fiel das Fluoreszenzlicht; in den anderen Teil fiel gleichmäßig zerstreutes Licht von einer Mattscheibe, die von der Glühlampe vermittels Spiegeln erhellt wurde. Bei verschiedenen Wellenlängen wurden am Teilkreis des Photometers die Winkel abgelesen, bei denen die Vergleichsfelder gleich hell waren. Da, wo die Winkelwerte umkehrten, lag das Maximum des Fluoreszenzspektrums. Durch dieses vereinfachte Verfahren wurde das Maximum für Isochinolinrot bei $\lambda = 0{,}6007\,\mu$ und für Uranin bei $0{,}5126\,\mu$ ermittelt.

Die Minima der Extinktionskurve von Isochinolinrot (11) und Uranin (12) fallen nicht ganz mit den Intensitätsmaxima zusammen. Eine ähnliche Verschiebung des Tales nach längeren Wellenlängen trat bei der Kurve 5 von Fluoreszëin auf. Ihre Erklärung findet sich am Schluß des § 5.

Das Intensitätsmaximum von Anilingelb konnte nicht festgestellt werden, da es zu flach war. Seine Lage könnte man umgekehrt aus der Lage des Extinktionsminimums auf $0{,}520\,\mu$ schätzen.

Die Angaben über das Maximum des Fluoreszenzspektrums von Chininsulfat stimmen nicht überein. H. Kayser[1]) führt für das 1. und 2. Maximum 0,466 und $0{,}550\,\mu$ an und gleichzeitig für das 1. Maximum noch $0{,}437\,\mu$ also mit einem Unterschied von $0{,}029\,\mu$. Verändert man nun um denselben Unterschied die Lage des 2. Maximums, so gelangt man zu $\lambda = 0{,}521$. Diese Lage wäre für die Deutung des Ergebnisses am günstigsten (Siehe Kurve 14).

Die Extinktionskurven der vier Stoffe zeigen stets eine Senkstelle, die ungefähr mit dem entsprechenden Intensitätsmaximum zusammenfällt. Die vier Untersuchungen sprechen also im günstigen Sinne für unser allgemeines Ergebnis.

§ 5. Die wiederholte Fluoreszenz. Eine Merkwürdigkeit bei den Extinktionskurven wurde bisher unbeachtet gelassen. Bei manchen Messungen — besonders bei denen größerer Wellenlängen — fiel der Extinktionskoeffizient negativ aus. Dies war der Fall bei der Rhodaminuntersuchung II (2), der Fluoreszëinuntersuchung X, XII, XV (8), der Isochinolinrotuntersuchung Kurve 11, und der Uraninuntersuchung Kurve 12[2]). Ganz auffallend ist es bei Kurve 8. Diese Erscheinung verlangt eine Erklärung.

Negative Werte von ε bedeuten, daß die Intensität des Fluoreszenzstrahls, der durch die Fluoreszenzlösung im Absorptionstrog geht, größer ist als die des anderen Strahls, der nur durch den reinen Alkohol geht. Dies ist aber nur möglich, wenn zum erstgenannten Strahl beim Durchgang durch die Lösung noch Licht hinzukommt, was dem anderen fehlt. Dieser Überschuß an Licht kann nur daher rühren,

1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, IV. Bd., S. 1126.

2) Es war stets vermieden, daß irgendwelches Fremdlicht zum Troge Zutritt hatte.

daß primäres Fluoreszenzlicht kürzerer Wellenlänge im Absorptionsgefäß umgesetzt wurde in sekundäres Fluoreszenzlicht längerer Wellenlänge, das sich mit dem unmittelbar durchgegangenen primären Fluoreszenzlicht gleicher Wellenlänge zur einheitlichen Wirkung zusammensetzt. Dieses aus zwei Bestandteilen sich zusammensetzende Fluoreszenzlicht ist intensiver als das Fluoreszenzlicht, das durch den reinen Alkohol ging.

Primäres Fluoreszenzlicht wurde im Absorptionsgefäß von der Lösung absorbiert und in Fluoreszenzlicht längerer Wellenlänge verwandelt. Es ist also möglich, daß Fluoreszenzlicht wieder erregend wirkt und zum zweiten Male als Fluoreszenzlicht erscheint. Es gibt also eine wiederholte Fluoreszenz.

Diese Erscheinung hellt auch die Verschiebung der Minima in der ε-Kurve von Fluoreszëin 5,, von Isochinolinrot 11 und von Uranin 12 nach längeren Wellenlängen auf. In den drei Fällen war die erregende Flüssigkeitsschicht dünn. Ein Teil des austretenden Fluoreszenzlichtes wurde in dem Absorptionstrog nach längeren Wellenlängen heruntertransformiert, so daß dadurch die Intensitätsmaxima und damit auch die Extinktionsminima nach längeren Wellenlängen verschoben wurden. Die Verschiebung des Intensitätsmaximums nach längeren Wellenlängen bei großer Schichtdicke oder starker Konzentration ist eine altbekannte Tatsache. Ihre Erklärung findet sie erst in der Erscheinung der wiederholten Fluoreszenz.

§ 6. Bestätigung des Satzes über wiederholte Fluoreszenz. Die Erscheinung der wiederholten Fluoreszenz kann aus manchem Forschungsergebnis erkannt werden. Bisher wußte man, daß die Absorption, die Fluoreszenzlicht in seiner Muttersubstanz erfährt, das Fluoreszenzspektrum modifiziert [1]), und daß eine Rotverschiebung des Fluoreszenzmaximums eintritt. Man war der Meinung, daß die Strahlen kürzerer Wellenlänge in der Mutterlösung absorbiert werden und dadurch die nach rot gelegenen das Übergewicht erlangen. Über die weitere Wirkung der verschluckten Energie machte man keine Aussagen. Nach unserer Darlegung kann diese Energie wiederum als neuentstandenes Fluoreszenzlicht längerer Wellenlänge auftreten.

So nahm J. Stark [2]) auf Grund theoretischer Erwägungen an, daß Fluoreszenzlicht in seiner fluoreszierenden Substanz absorbiert wird, bevor es zum Beobachter gelangt. Er bestätigte dies auch experimentell. Den Vorgang nennt er „latente Fluoreszenz". Sie ist der erste Teil der Erscheinung, die mit „wiederholte Fluoreszenz" bezeichnet wurde.

Das Verschwinden von Fluoreszenzlicht in der erzeugenden Substanz tritt auch bei Dämpfen auf. So ist die Farbe des Fluoreszenzlichtes des Joddampfes orangegelb bis grünlichgelb. Bei dichtem Dampf ist die Farbe rot. Der Farbenwechsel soll nach R. W. Wood und W. P. Speas [1]) in der Hauptsache der Absorption zuzuschreiben sein, die der grünliche Bestandteil des emittierten Lichtes innerhalb des Joddampfes erfährt. Es liegt sehr nahe, diesen bedeutenden Farbenwechsel nicht allein durch Verschwinden des grünlichen und gelblichen Lichtanteils, sondern auch durch Neuauftreten der verschluckten Energie als rötliches Fluoreszenzlicht zu erklären.

Ähnlich werden die Verhältnisse bei der von Pringsheim aufgedeckten Erscheinung bei der Joddampfresonanz [2]) liegen. Von den Linien eines durch monochromatisches Licht hervorgerufenen Joddampfresonanzspektrums werden beim Durchsetzen einer zweiten Joddampfschicht nur die ersten kurzwelligen Glieder merklich absorbiert und zwar mit wachsender Ordnungszahl in immer geringerem Grade. Es tritt hier ebenfalls eine Absorption des Resonanzlichtes ein. Auch Pringsheim erklärt den Farbenumschlag des Fluoreszenzlichtes im Joddampf höherer Dichte durch teilweise Reabsorption des Fluoreszenzlichtes verursacht. Wie bei der Fluoreszenz, so liegt es bei der Resonanz vielleicht noch näher anzunehmen, daß die Energie der absorbierten Resonanzstrahlen unter Vermittelung der Fluoreszenz wieder als Resonanzlicht größerer Wellenlänge auftrete.

Für das Vorhandensein der wiederholten Fluoreszenz spricht eine Diskussion eines Ergebnisses von E. L. Nichols und E. Merritt [3]). Lumineszenzlicht einer Fluoreszeinlösung, das aus beträchtlicher Tiefe kommt, ist infolge Absorptionswirkung gelblich, während eine dünne Schicht der Lösung — von der Seite betrachtet — grünlich ist. Dieser Farbenänderung gehen die beiden Forscher quantitativ nach. Das Ergebnis der Untersuchung

1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, IV. Bd., S. 984.

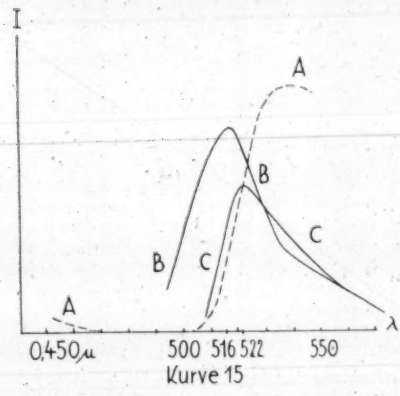
2) J. Stark, Latente Fluoreszenz und optische Sensibilität. Physik. Zeitschr. 8, 248, 1907.

1) R. W. Wood und W. P. Speas, Eine photometrische Untersuchung der Fluoreszenz des Joddampfes. Physik. Zeitschr. 15, 317, 1914.

2) P. Pringsheim, Unterschied zwischen dem Absorptionsspektrum und dem vollständigen Fluoreszenzspektrum des Joddampfes. Zeitschr. f. Phys. 8, 126, 1921.

3) E. Nichols u. E. Merritt, Phys. Rev. 18, 411, 1904.

liegt in Kurve 15 vor. *A* ist die Transmissionskurve der Lösung. *B* ist die beobachtete Kurve der Fluoreszenz, wenn das Fluoreszenzlicht vor seinem Austritt noch 0,055 cm der Lösung durcheilt. *C* ist die Fluoreszenzkurve, wenn das



Kurve 15

Fluoreszenzlicht durch 1 cm der Lösung hindurchgeht. Das Maximum der Intensität ist von 0,516 auf 0,522 verschoben; die Grenze des Spektrums gegen Violett ist infolge der Absorption ebenfalls nach längeren Wellenlängen gerückt. Dadurch erhält die Fluoreszenzfarbe einen großen Überschuß an Gelb.

Aus dieser Sachlage ist wohl mehr zu erkennen als der Einfluß der Absorption, dem die beiden Forscher nachgingen. Aus der Kurve 15 ist ersichtlich, daß das Fluoreszenzlicht beim Durchgang durch die Lösung die Strahlen von $\lambda = 0{,}490$ bis 0,505 infolge von Absorption verliert. Diese Wellenlängen liegen natürlich im Absorptionsgebiet, wie auch Kurve *A* zeigt. Da dieses Gebiet ganz zum aktiven Absorptionsstreifen gehört, in dem jedes Teilgebiet erregend wirkt, so kann die absorbierte Energie des Fluoreszenzlichtes auch erregend wirken. In der Tat geht die Kurve *C* im Bereich von 0,530 bis 0,560 über *B* hinweg; d. h. an dieser Stelle ist die Intensität von *C* größer als die von *B*. Dieser Energieüberschuß kann nur aus der Energie des absorbierten Fluoreszenzlichtes im Teilgebiet 0,490 bis 0,505 herrühren. Es wurde also absorbiertes Fluoreszenzlicht wiederum in Fluoreszenzlicht umgewandelt und ausgestrahlt. Diese Folgerung zogen die beiden Forscher aus ihren Kurven nicht. Ferner ist erkenntlich, daß das durch Reabsorption entstandene sekundäre Fluoreszenzlicht längerwellig ist als das Maximum des typischen Spektrums, das aus einer idealdünnen Fluoreszenzschicht stammt.

Damit ist unserem experimentellen Nachweis der wiederholten Fluoreszenz eine neue Stütze erbracht.

§ 7. Zusammenfassung der Ergebnisse. Durchläuft Fluoreszenzlicht die Lösung, aus der es entsteht, so wird ein Teil der Fluoreszenzstrahlen durchgelassen, der andere Teil absorbiert. Für beide Vorgänge gelten folgende Gesetzmäßigkeiten.

1. Strahlen von der Wellenlänge eines Intensitätsmaximums des Fluoreszenzspektrums werden relativ besser durchgelassen als die Strahlen der unmittelbaren Nachbarwellen. Es liegt also das Minimum der Extinktion des Fluoreszenzlichtes in der emittierenden Lösung da, wo das Fluoreszenzspektrum sein Intensitätsmaximum besitzt. Demgemäß treten bei einer Fluoreszenzlösung mit mehreren Intensitätsmaxima entsprechend viel Minima in der Extinktion auf.

2. Eine Fluoreszenzlösung kann die absorbierte Energie ihrer emittierten Fluoreszenzstrahlen wiederum in Fluoreszenzlicht umwandeln. Es gibt also eine wiederholte Fluoreszenz. Dieser Vorgang erklärt auch die bekannte Verschiebung des Intensitätsmaximums eines Fluoreszenzspektrums nach längeren Wellenlängen beim Durchgang der Strahlen durch eine dicke Schicht oder durch eine solche starker Konzentration. Diese Verschiebung — die sich in unseren Versuchen als eine Verschiebung des Extinktionsminimums (s. § 5 Schluß) bemerkbar machte —, die Erscheinung der wiederholten Fluoreszenz und die diskutierte Nichols-Merittsche Untersuchung sprechen dafür, daß eine fluoreszierende Lösung bestrebt ist, jegliche absorbierte Lichtenergie — sei es erregendes Außenlicht oder eigenerzeugtes Fluoreszenzlicht — unter die Grenze einer bestimmten Frequenz zu drücken.

Diese Feststellungen können als eine Erweiterung des Stokesschen Gesetzes angesehen werden.

Für die fruchtbare Anregung zu dieser Arbeit und für die Ratschläge bei ihrer Durchführung sage ich Herrn Prof. Dr. Cermak meinen herzlichen Dank.

(Eingegangen 7. November 1924.)

Beiträge zur Kenntnis der Löslichkeit in Flüssigkeitsgemischen.

Von Gustav Pleuger.

Einleitung.

Schon seit sehr langer Zeit ist bekannt, daß die Löslichkeit eines Stoffes *A* in einem Lösungsmittel *B* sich durch Zusatz eines dritten Stoffes *C* ändert; aber trotz vieler Untersuchungen hat man Gesetzmäßigkeiten nicht feststellen können. Im allgemeinen findet man, daß die Löslichkeit eines Stoffes in einem Gemisch zweier Flüssigkeiten kleiner ist, als der Mischungsregel entspricht; es sind jedoch auch Fälle beobachtet worden, bei denen der Zusatz eine Löslichkeitserhöhung hervorruft. So fanden F. A. Hollemann[1]) und A. C. Antusch[2]), daß Wasserzusatz die Löslichkeit von *p*-Acettoluid, *a*-Acetnaphtalid, Phenylthioharnstoff, Benzoylphenylhydrazin, Triphenylguanidin, Acetanilid, Benzamid, Trinitrobenzol und Alanin in Alkohol erhöht, trotzdem diese Stoffe in Wasser unlöslich sind. Die Kurven, welche die Löslichkeit in Gramm auf 100 g Lösungsmittel in ihrer Abhängigkeit vom Wassergehalt des angewandten Alkohols darstellen, zeigen vielfach Maxima, die aber nicht bei dem gleichen Wassergehalt des Alkohols auftreten, sondern sich nur in der Nähe von 90 Proz. Alkohol finden. Auch fehlt das Maximum in einigen Fällen ganz. Man darf also nicht annehmen, daß es sich um eine von dem gelösten Stoffe ganz unabhängige Veränderung des Wasser-Alkoholgemisches gerade bei einer bestimmten Konzentration etwa infolge der Entstehung einer Verbindung von Wasser und Alkohol handelt, sondern muß jedenfalls dem gelösten Stoffe auch eine Beteiligung an dem Vorgange zuschreiben. Worin diese besteht, wissen wir nicht. Löslichkeitserhöhungen hat ferner beim *p*-Nitrophenol Eduard Meyer[3]) beobachtet, ebenso beim Quecksilberjodid und beim Jod, D. Strömholm[4]). Letzterer führt die Erhöhung, welche die Löslichkeit des Jods durch Zusatz von Wasser, Alkohol und Äther erfährt, auf die Bildung eines Additionsproduktes zurück. Als bewiesen darf man diese Ansicht jedoch nicht ansehen; denn die Existenz eines Additionsproduktes von Jod mit Wasser ist nicht sehr wahrscheinlich, auch kommen ähnliche Löslichkeitsbeeinflussungen in Fällen vor, in denen gar kein Grund zu einer derartigen Hypothese vorliegt.

Überblickt man die Vorgänge, bei denen eine Löslichkeitserhöhung resultiert, so erkennt man, daß dieselbe fast ausnahmslos eintritt, wenn zu der Lösung Wasser oder eine Flüssigkeit von hoher Dielektrizitätskonstante zugesetzt wird.

Die nachstehende, von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Gerhard Schmidt veranlaßte Untersuchung wurde unternommen, um zu prüfen, 1. ob sich vielleicht ein Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und des Zusatzes mit der Löslichkeitsänderung feststellen läßt, 2. welchen Einfluß die Temperaturerhöhung hat.

Versuchsanordnung.

Als Beobachtungsmethode wurde die synthetische nach Alexejew[1]) benutzt: Man bringt in eine bestimmte Menge des Lösungsmittels eine abgewogene Menge des zu lösenden Körpers und stellt die dazu gehörige Sättigungstemperatur fest, d. h. die mittlere Temperatur, bei der sich eine geringe Menge der noch nicht gelösten festen Substanz in Berührung mit ihrer Lösung verkleinert oder vergrößert.

Die Ausführung war folgende: Ein kleines Röhrchen wurde mit genau bestimmten Mengen des zu lösenden Stoffes und des Lösungsmittels zu etwa ein Drittel gefüllt, zugeschmolzen und darauf bei niederen Konzentrationen in einem Wasser-, bei höheren in einem Paraffinölbade unter Erhöhung der Temperatur durch einen kleinen elektrischen Motor rotierend geschüttelt. Die Temperatur wurde mit in $^1/_5{}^0$ C eingeteilten Thermometern bestimmt und in der Nähe des Sättigungspunktes sehr langsam vergrößert oder verringert, um dem Lösungs- oder Ausscheidungsprozesse die nötige Zeit zu lassen. Die Thermometer waren mit Normalinstrumenten der Reichsanstalt geeicht. Die benutzten Präparate Benzamid und *p*-Acettoluid waren von Merck und Kahlbaum als vollkommen rein bezogen, und zwar wurden diese Substanzen gewählt, weil sie ausgeprägte Maxima der Löslichkeit zeigen. Die Lösungsmittel, Äthylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff wurden auf das sorgfältigste entwässert und durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Beobachtungen.

Um Raum zu sparen, teile ich die einzelnen Versuchsreihen nicht mit, sondern nur die aus diesen durch graphische Interpolation gewonnenen Werte. Unter *A* befinden sich die Ge-

1) Rec. trav. chim. **13**, 277, 1894.
2) Diss. Groningen 1894.
3) Diss. Heidelberg 1900.
4) Zeitschr. f. physik. Chem. **44**, 63 u. 721, 1903.

1) Wied. Ann. **28**, 305, 1886.

wichtsprozente Alkohol in dem jeweiligen reinen Gemisch, d. h. ohne den gelösten Körper.

Tabelle I.

Benzamid in Äthylalkohol-Wasser-Gemischen.

A	Löslichkeit bei 30°	50°	70°	90°	110°
100,0	16,0	29,0	48,0	69,7	88,0
84,6	22,0	37,0	56,0	75,0	91,0
65,8	22,9	40,0	61,0	78,7	92,0
49,5	17,0	37,0	62,0	81,0	93,0
30,0	8,5	23,5	57,5	82,0	93,8
10,0	2,0	5,5	36,0	82,5	94,5
H_2O	—	2,0	7,5	81,0	95,0

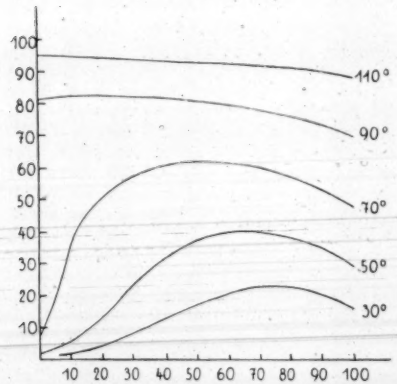


Fig. 1.

Aus der Betrachtung der Fig. 1, in der die Ordinate den gelösten Stoff in Prozenten der Gesamtlösung darstellt und die Abszisse den Prozentgehalt des Lösungsmittels an Alkohol, geht hervor, daß bei 30° die Löslichkeit des Benzamids bei steigendem Wasserzusatz bis zu etwa 75 Proz. Alkohol immer größer wird und darauf mit geringer werdendem Alkoholgehalt mehr und mehr abnimmt. Bei einer Temperatur von 50° haben wir den gleichen Vorgang bis zu einem Maximum bei 65 Proz. und bei 70° bis zu 55 Proz. Alkohol; hier tritt aber schon eine merkliche Löslichkeit in Wasser auf, die bei 90° so groß geworden ist, daß sie die Löslichkeit in reinem Alkohol übersteigt. Ein schwaches Maximum ist jedoch auch hier noch zwischen 10 Proz. und 20 Proz. Alkohol zu erkennen. Bei 110° endlich tritt mit steigendem Alkoholgehalt sofort ein Sinken der Löslichkeit ein, das reine Wasser hat eine größere lösende Kraft als Alkohol. Angenähert läßt sich bei dieser Temperatur die Löslichkeit nach der Mischungsregel berechnen. Ein Überblick über die verschiedenen Isothermen zeigt, daß mit zunehmender Temperatur eine Verschiebung des Maximums nach größerem Wassergehalt zu eintritt.

Tabelle II.

p-Acettoluid in Äthylalkohol-Wasser-Gemischen.

A	Löslichkeit bei 30°	50°	70°	90°	110°	130°	138°
100,0	10,8	20,0	35,0	54,0	72,5	88,5	94,0
89,6	11,6	22,0	37,5	57,0	75,0	90,0	↓
70,6	7,5	17,0	35,0	57,5	80,0	93,0	
50,2	3,2	8,3	21,5	50,0	81,0	94,0	
30,1	—	2,0	5,0	22,0	51,0	55,5	
10,0	—	—	—	2,0	5,0	13,0	↓
H_2O	—	—	—	—	—	—	97,5

Aus der Tabelle geht hervor, daß auch hier wieder Maxima der Löslichkeit auftreten, die sich mit steigender Temperatur nach geringeren Alkoholkonzentrationen verschieben. Die Verhältnisse liegen hier ebenso wie bei Benzamid in Alkohol-Wasser-Gemischen. Allerdings fand sich insofern eine Abweichung, als bei bestimmten Konzentrationen und Temperaturen sich zwei Flüssigkeitsschichten ausbildeten, die bei höherer Temperatur eine klare Lösung gaben. So wurden in 30,1 proz. Alkohol bei einem Gehalt von 40,8 Proz. *p*-Acettoluid zwei Schichten beobachtet, die bei 98° ineinander übergingen. Die gleiche Erscheinung trat auf, bei höheren Konzentrationen und in 10 proz. Alkohol und reinem Wasser. Bei ganz hohen Konzentrationen des Stoffes aber verschwindet die Schichtung, der Lösungsprozeß verläuft normal, und bei den dem Schmelzpunkt des *p*-Acettoluids nahen Temperaturen gilt angenähert die Mischungsregel.

Tabelle III.

Benzamid in Äthylalkohol-Schwefelkohlenstoff-Gemischen.

A	Löslichkeit bei 30°	50°	70°	90°	110°	120°
100,0	16,0	29,0	48,0	69,7	88,0	95,5
79,2	15,5	28,5	47,5	69,0	87,5	↓
60,7	14,5	27,5	46,5	67,7	86,7	↓
38,0	12,0	22,5	40,0	63,0	84,5	93,5
19,9	6,5	14,0	28,0	55,0	81,5	92,0
CS_2	—	—	—	—	75,0	90,0

Die Figur stellt die Versuche dar.

Die Löslichkeit des Benzamids nimmt mit steigendem Schwefelkohlenstoffgehalt zuerst langsam ab bis zu einer Konzentration von etwa

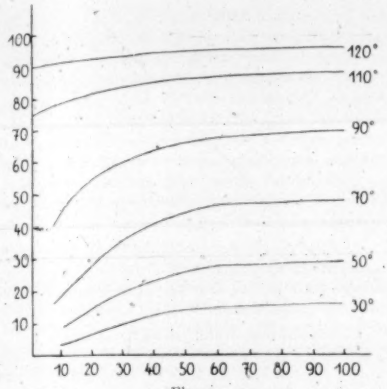


Fig. 2.

60 Proz. Alkohol, darauf schneller. Dieses beschleunigte Sinken tritt solange auf, als das Benzamid in dem reinen Schwefelkohlenstoff nicht oder nur ganz wenig löslich ist. Die Isotherme bei 120° berechnet sich nahezu nach der Mischungsregel.

Tabelle IV.

p-Acettoluid in Äthylalkohol-Schwefelkohlenstoff-Gemischen.

A	Löslichkeit bei						
	30°	50°	70°	90°	110°	130°	140°
100,0	10,8	20,0	35,0	54,0	72,5	88,5	95,5
89,8	11,8	21,5	36,5	54,7	72,3	88,3	
70,5	14,0	23,5	37,5	55,5	72,0	87,4	↓
48,9	14,5	24,5	37,5	54,0	70,5	86,7	
30,3	12,5	21,5	34,5	51,5	68,0	85,5	94,0
10,0	5,0	11,5	23,5	41,5	61,5	82,0	92,5
CS_2	—	—	—	17,5	47,0	75,5	90,0

Aus der Tabelle ergibt sich, daß bei niederen Temperaturen eine deutliche Erhöhung der Löslichkeit durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff auftritt. Das Maximum wird bei Steigerung der Temperatur weniger ausgeprägt. Bei 140° nähern sich die Resultate der Mischungsregel.

Tabelle V.

Benzamid in Äthylalkohol-Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen.

A	Löslichkeit bei					
	30°	50°	70°	90°	110°	120°
100,0	16,0	29,0	48,0	69,7	88,0	95,5
80,0	14,5	26,5	45,0	67,5	86,5	94,5
60,7	12,0	23,0	40,0	63,0	84,5	93,5
40,1	9,0	18,0	33,5	56,0	81,0	92,5
19,8	5,0	10,0	20,5	43,5	75,5	90,0
CCl_4	—	—	—	—	45,0	85,5

Die Löslichkeit des Benzamids nimmt beim Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff zum Alkohol sofort ab. Ein Maximum ist nicht vorhanden. Bei 120° zeigt die Löslichkeitsisotherme nur noch eine ganz geringe Krümmung, es gilt sehr angenähert die Mischungsregel.

Tabelle VI.

p-Acettoluid in Äthylalkohol-Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen.

A	Löslichkeit bei						
	30°	50°	70°	90°	110°	130°	140°
100,0	10,8	20,0	35,0	54,0	72,5	88,5	95,5
80,4	10,6	19,7	34,0	52,0	71,0	87,5	94,5
60,2	10,3	19,0	32,0	49,5	67,5	85,5	93,5
40,0	9,5	17,5	29,0	45,0	63,0	82,5	92,5
20,0	6,8	13,5	23,5	38,0	57,0	78,5	91,0
CCl_4	—	—	—	—	33,5	69,5	87,5

Bei niederer Temperatur nimmt die Löslichkeit des *p*-Acettoluids mit geringer werdendem Alkoholgehalt ab, bei 140° ist die Löslichkeitskurve ungefähr eine Gerade; es kommt also auch hier wieder angenähert das Mischungsgesetz in Frage.

Besprechung der Beobachtungen.

Aus den Untersuchungen läßt sich sofort die erste Frage beantworten: steht die Löslichkeitserhöhung mit der Dielektrizitätskonstante in direktem Zusammenhang? Es ist dies nicht der Fall, wie besonders deutlich das Acettoluid zeigt. Fügt man zu dem Alkohol Wasser, also einen Stoff mit größerer Dielektrizitätskonstante als Äthylalkohol, so tritt eine Steigerung der Löslichkeit auf; aber dasselbe geschieht, wenn man eine Flüssigkeit mit kleinerer Dielektrizitätskonstante hinzubringt. Wir müssen hieraus schließen, daß das Verhältnis der Dielektrizitätskonstante der zugesetzten Flüssigkeit zu der des ersten Lösungsmittels nicht die direkte Ursache der Erscheinung ist. In allen Fällen ist die Löslichkeit bei niederen Temperaturen größer als der Mischungsregel entspricht. Es bewirken somit die Zusätze eigentlich stets eine Löslichkeitserhöhung; diese ist aber nur in einzelnen Fällen so ausgeprägt, daß ein Maximum auftritt.

Weiter erkennt man aus den Kurven und Tabellen, daß die Anomalien bei hoher Temperatur verschwinden. Wenn wir also in die Nähe des Schmelzpunktes des zu lösenden Körpers kommen, wo das Kristallgitter schon stark gelockert ist und zu gleicher Zeit die Lösungsmittel auf einer hohen Temperatur sich befinden, läßt sich die Löslichkeit angenähert nach dem Mischungsgesetz berechnen. Es er-

hebt sich nun die Frage: rührt diese größere Regelmäßigkeit von den beiden Lösungsmitteln her, etwa dadurch, daß Verbindungen sich zwischen beiden nicht mehr bilden, oder der Zerfall der Doppelmoleküle so weit fortgeschritten ist, daß die Flüssigkeiten im wesentlichen aus Einfachmolekülen bestehen, oder ist die Ursache für das Verschwinden der Anomalien in dem festen Körper etwa dadurch, daß er weich wird und das Kristallgitter nicht mehr fest ist, zu suchen? Zugunsten der letzteren Auffassung spricht, daß F. W. Skirrow[1] gefunden hat, daß sich die Löslichkeit des Kohlenoxyds in der Regel ziemlich annähernd additiv aus derjenigen der beiden Komponenten zusammensetzt. Vor allem gilt dies für Lösungen von Naphthalin, Nitrophenol, Anilin in Benzol und ähnlichen Flüssigkeiten, ferner für Alkohol mit Benzol, Chloroform und Aceton oder Chloroform mit Methylalkohol. Dagegen wurde für Essigsäure und Anilin eine sehr erhebliche Abweichung von dem additiven Verhalten beobachtet, desgleichen für Essigsäure und Benzol oder Chloroform, ferner für Schwefelkohlenstoff und Äthylendichlorid. Es wäre wichtig, diese letzteren Lösungen bei höherer Temperatur zu untersuchen, ob dann sich auch Gerade ergeben. Sollte dies der Fall sein, so würde man bei niederen Temperaturen die Abweichungen von der Geraden leicht erklären können. Bei höheren Temperaturen haben wir nur Einfachmoleküle, da die Mehrfachmoleküle zerfallen und die Verbindungen des gelösten Stoffes mit den Molekülen des Lösungsmittels (Hydrate, Alkoholate, Benzolate allgemein Solvate) sich zersetzen. In diesem Falle läßt sich die Löslichkeitsisotherme durch eine Gerade darstellen; alle Abweichungen hiervon müssen dann durch Dissoziation von Mehrfachmolekülen oder Bildung von Verbindungen erklärt werden. Hierüber ist im hiesigen Institut eine Arbeit im Gange.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Es ist die Löslichkeit von Benzamid und *p*-Acettoluid in Alkohol-Wasser-, Alkohol-Schwefelkohlenstoff- und Alkohol-Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen untersucht worden.

2. Bei niederen Temperaturen bewirkt Wasserzusatz zu Alkohol eine Erhöhung der Löslichkeit von Benzamid und *p*-Acettoluid; es tritt ein ausgeprägtes Maximum auf. Dasselbe ist der Fall bei *p*-Acettoluid, wenn zu dem Alkohol Schwefelkohlenstoff hinzugefügt wird. Zusätze von Schwefel- oder Tetrachlorkohlenstoff bewirken bei Benzamid in Alkohol eine Löslichkeitserniedrigung, ebenso Tetrachlorkohlenstoff zu *p*-Acettoluid. In allen diesen Fällen aber ist die Löslichkeit größer als der Mischungsregel entspricht. Es rufen somit die Zusätze eigentlich stets eine Löslichkeitserhöhung hervor; diese ist aber nur in einzelnen Fällen so ausgeprägt, daß ein Maximum in den Kurven auftritt.

3. Ein direkter Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zu der des Zusatzes und der Löslichkeitsänderung besteht nicht.

4. Bei hohen Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes der Substanz läßt sich die Löslichkeit in den angewandten Solventien angenähert nach der Mischungsregel berechnen.

Münster i. W., Physikalisches Institut, November 1924.

(Eingegangen 16. November 1924.)

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **41**, 139, 1903.

Versuch einer theoretischen Stöchiometrie der Raumerfüllung und der intermolekularen Kräfte flüssiger organischer Verbindungen.

Mitteilung I.

Von Edgar Wöhlisch.

A. Allgemeiner Teil.

I. Problemstellung.

Nach der Auffassung der kinetischen Gastheorie setzt sich der Raum, den ein Mol einer Flüssigkeit einnimmt, ihr molekulares Gesamtvolum V, zusammen aus dem von den Molekülen wirklich erfüllten Raum — dem temperaturunabhängigen molekularen Eigenvolum Φ — und dem den Molekülen für ihre Bewegung zur Verfügung stehenden mit der Temperatur variablen Raum, den wir als intermolekulares Volum $J = V - \Phi$ bezeichnen wollen[1]). Das Verhältnis zwischen dem molekularen Eigenvolum einer Verbindung und ihrem molekularen Gesamtvolum bezeichnen wir mit R. Lorenz[2]) als die Raumerfüllungszahl $\psi = \frac{\Phi}{V}$. Über die zum Teil sehr komplizierten Regeln, die das auf konstante

1) Die Bezeichnung „Covolum", an die man hier denken könnte, ist bereits für die Traubesche Größe $V - b = V - 4\Phi$ vergeben.

2) R. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit. Leipzig 1922.

Temperatur bezogene molekulare Gesamtvolum in seiner Abhängigkeit von der Struktur des organischen Moleküls befolgt, sind wir vor allem durch die neueren Untersuchungen H. Kauffmanns[1]) gut unterrichtet. Über die Strukturabhängigkeit des molekularen Eigenvolums, des auf konstante Temperatur bezogenen intermolekularen Volumens und der gleichfalls auf konstante Temperatur bezogenen Raumerfüllungszahl liegen dagegen bisher, soweit ich sehe, noch keine Untersuchungen vor. Zu erwähnen ist in diesem Zusammenhange eine kurze Untersuchung von W. Herz[2]) über „Molekeldurchmesser und Molekelgewicht". Dieser Autor berechnete nach einer von Lord Kelvin angegebenen Beziehung Molekeldurchmesser organischer Verbindungen aus Oberflächenspannung, Verdampfungswärme und Siedepunktsvolum. Er kommt zu dem Ergebnis, daß in homologen Reihen der Molekeldurchmesser im allgemeinen zunimmt, und daß isomere Körper meist ungleiche Molekeldurchmesser aufweisen. Die Unterschiede sollen dabei um so größer sein, je verschiedener die Konstitution. Ein Versuch, Regeln für die Konstitutionsabhängigkeit des Molekeldurchmessers abzuleiten, wurde nicht gemacht. Dazu ist wohl das für diese Berechnungsart zur Verfügung stehende Zahlenmaterial vorerst noch zu klein.

Um nun die doch sicherlich zu erwartenden gesetzmäßigen Beziehungen des molekularen Eigenvolums zur Konstitution des Moleküls aufzudecken, werden in der vorliegenden Arbeit eine größere Anzahl verschiedener Formelausdrücke, die nach der Theorie ein Maß für das molekulare Eigenvolum abgeben, nebeneinander verwendet werden. Die Frage, wie weit zwischen diesen Ausdrücken bezüglich ihrer Abhängigkeit von der Struktur des Moleküls Übereinstimmung herrsche, war ein Problem für sich.

Die Methode der Untersuchung ist die Vergleichung von Isomeren. Es ist wohl ohne weiteres einleuchtend, daß hierbei an die Leistungsfähigkeit der geprüften Formelausdrücke besonders hohe Anforderungen gestellt werden, da sich ja vielfach isomere Körper in ihren physikalischen Eigenschaften nur wenig voneinander unterscheiden. Die so geübte gegenseitige Kontrolle der verschiedenen Größen soll schließlich dazu führen, ein Kriterium für die mehr oder minder große Brauchbarkeit einer jeden von ihnen für die weiteren Zwecke der Untersuchung zu gewinnen.

Endlich und hauptsächlich soll in der vorliegenden Arbeit der Versuch gemacht werden, für die flüssigen organischen Verbindungen eine Verknüpfung der Raumerfüllungsfragen mit jenen Gesetzmäßigkeiten anzubahnen, die für die Konstitutionsabhängigkeit der intermolekularen Kräfte als sogenannte Siedepunktsregelmäßigkeiten seit langer Zeit bekannt sind. Diese Fragestellung drängt sich insbesondere beim Studium des Kauffmannschen Buches auf. Dieser Autor weist darauf hin, daß in zahlreichen, jedoch nicht in allen Fällen beim Vergleich isomerer Körper einem Absinken des Siedepunktes eine Zunahme des molekularen Gesamtvolums entspricht. Man kann leicht feststellen, daß zweifellos die Siedepunktsregelmäßigkeiten weit einfacher und übersichtlicher sind, als die von Kauffmann für die Konstitutionsabhängigkeit des molekularen Gesamtvolums aufgestellten Regeln. Kauffmann hat bewußt auf alle theoretischen Deutungen an dem großen Material seines Buches verzichtet. Wie mir scheint, sind nun die folgenden Überlegungen sehr naheliegend: Man kann bei isomeren Körpern die Höhe des Siedepunktes als ein Maß für die Größe der intermolekularen Attraktionskräfte ansehen, deshalb, weil gemäß einer allgemein gültigen Regel bei Isomeren die Verdampfungswärme stets um so größer ist, je höher der Siedepunkt liegt. Man sollte daher von vornherein annehmen, daß der den Molekülen zur Verfügung stehende freie Raum, also das Intermolekularvolum, bei zunehmender Größe der intermolekularen Kräfte eine Verkleinerung erfährt. Das Intermolekularvolum braucht nun aber durchaus nicht den stöchiometrischen Gesetzen, die für das molekulare Gesamtvolum Geltung haben, Folge zu leisten, da das Gesamtvolum ($V = \Phi + J$) ja eine komplexe Größe vorstellt. Es könnte nämlich beispielsweise eine durch einen bestimmten Struktureinfluß bewirkte Verkleinerung des Intermolekularvolums durch eine von demselben Struktureinfluß hervorgerufene Vergrößerung des molekularen Eigenvolums überkompensiert sein, so daß schließlich eine Vergrößerung des Gesamtvolums resultiert. Wir kommen somit auf einem ganz anderen Wege, als seinerzeit Kopp und Horstmann zu der alten Frage, ob denn überhaupt das auf konstante Temperatur bezogene Gesamtvolum eine rationelle Vergleichsgröße vorstelle. Darüber hinaus können wir vermuten, daß möglicherweise für das Intermolekularvolum ebenso wie für die Siedepunkte einfachere Beziehungen zur Konstitution des Moleküls bestehen werden, als dies für das komplexe Gesamtvolum der Fall ist.

1) H. Kauffmann, Beziehungen zwischen physik. Eigensch. u. chem. Konstitution. Stuttgart 1920.
2) W. Herz, Zeitschr. f. Elektroch. 21, 373, 1915.

II. Die verwendeten Volumgrößen.

1. Das auf konstante Temperatur bezogene molekulare Gesamtvolum $V_t = \frac{M}{d_t}$, wobei M das Molekulargewicht, d_t die Dichte bei der Temperatur t^0 C bedeutet.

2. Das molekulare Siedepunktsvolum $V_s = \frac{M}{d_s}$, eine Volumgröße, die nach dem Theorem der übereinstimmenden Zustände ein annäherndes relatives Maß des molekularen Eigenvolums abgeben soll. In konstitutiver Hinsicht hat man mit dem Siedepunktsvolum nicht viel anfangen können. Im allgemeinen wird wohl angenommen, daß Siedepunktsvolum und Gesamtvolum im wesentlichen dieselbe Konstitutionsabhängigkeit aufweisen. (Siehe hierzu S. 108 des Kauffmannschen Buches.)

Für unsere Zwecke haben wir nun bei einem Vergleich isomerer Körper drei verschiedene Fälle im Verhalten des Siedepunktsvolums grundsätzlich zu unterscheiden:

a) Die Differenz der Siedepunktsvolumina der Isomeren ist zwar kleiner, als die ihrer Gesamtvolumina, sie hat jedoch ihr Vorzeichen nicht gewechselt. In diesem Falle liefern uns die Siedepunktsvolumina keinen Aufschluß über die Konstitutionsabhängigkeit der molekularen Eigenvolumina, denn es ist denkbar, daß die letzteren in Wirklichkeit eine Umkehrung des Verhaltens der Gesamtvolumina aufweisen. Wir werden im folgenden mehrere Beispiele für das tatsächliche Vorkommen der hier erörterten Möglichkeit kennen lernen. Es soll in diesen Fällen von der „Inversionstendenz" der Siedepunktsvolumina gesprochen werden. Der Grund für die falsche Wiedergabe der für die molekularen Eigenvolumina geltenden Beziehungen könnte darin zu suchen sein, daß die Siedepunkte nicht immer mit genügender Annäherung „übereinstimmende Temperaturen" vorstellen.

b) Die Konstitutionsabhängigkeit der Siedepunktsvolumina bildet eine deutliche Umkehrung derjenigen der Gesamtvolumina; in diesem Falle werden wir wohl mit großer Wahrscheinlichkeit eine dem Sinne nach richtige Wiedergabe des Verhaltens der Eigenvolumina annehmen können.

c) Die Konstitutionsabhängigkeit der Siedepunktsvolumina hat den gleichen Sinn, wie die der Gesamtvolumina, es sind jedoch die Differenzen der beiden Isomeren bei den Siedepunkten im Gegensatz zu a) nicht kleiner, sondern sogar größer geworden. Auch in diesem Falle scheint mir die Richtigkeit der Wiedergabe der Beziehungen der Eigenvolumina durch die Siedepunktsvolumina sehr wahrscheinlich zu sein. Alle drei hier erörterten Fälle lassen sich durch Beispiele belegen.

3. Das molekulare Eigenvolum der van der Waalsschen Theorie. Die Volumkorrektionsgröße b der van der Waalsschen Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

stellt nach der ursprünglichen Fassung der Theorie eine Konstante vor, die zu dem Eigenvolum Φ der Moleküle in der Beziehung

$$b = 4\,\Phi$$

steht. Die Größe b erhält man aus der kritischen Temperatur T_k und dem kritischen Druck p_k gemäß der Beziehung

$$b = \frac{R}{8} \cdot \frac{T_k}{p_k},$$

so daß sich für Φ ergibt:

$$\Phi = \frac{R}{32} \cdot \frac{T_k}{p_k}.$$

Die solcherweise berechneten Φ-Werte sind in dieser Arbeit verwendet worden. Hierzu noch einige Bemerkungen: da die ursprüngliche van der Waalssche Annahme der Konstanz von a und b den wirklichen Verhältnissen nicht genügend gerecht wird, so hatte bereits dieser Forscher selbst seine Theorie für den Fall der Volumabhängigkeit von b erweitert. Noch weiter ausgebaut und verallgemeinert wurde sodann die Theorie durch I. I. van Laar[1]). Nach diesem Autor findet man für das molekulare Eigenvolum den Wert:

$$\Phi = \frac{R}{32} \cdot \frac{T_k}{p_k}(1 + 0{,}00043\ T_k).$$

Da die Größe T_k sich in dem in der Klammer enthaltenen Korrektionsgliede ebenfalls nur im Zähler vorfindet, so müssen bei Verwendung des van Laarschen Wertes für Φ dieselben Gesetzmäßigkeiten resultieren, wie für den einfacheren van der Waalsschen Ausdruck, wodurch sich dessen Benutzung in dieser Arbeit rechtfertigt. Nur Φ-Werte ein- und desselben Autors dürfen miteinander verglichen werden, da die von den verschiedenen Autoren bestimmten T_k- und p_k-Werte untereinander nicht unerheblich differieren.

Mit Hilfe der van der Waalsschen Φ-Werte wurden sodann die Werte des auf konstante Temperatur bezogenen Intermolekularvolums

$$J_t = V_t - \Phi,$$

1) Siehe hierzu den von I. I. van Laar stammenden Abschnitt „Raumerfüllung und Zustandsgleichung" in dem bereits erwähnten Buche von R. Lorenz.

und endlich die ebenfalls auf konstante Temperatur bezogene R. Lorenzsche Raumerfüllungszahl

$$\psi_t = \frac{\Phi}{V_t}$$

berechnet. J_t und ψ_t verlangen gesonderte Besprechung, da sie einander aus mathematischen Gründen nicht immer parallel zu gehen brauchen.

4. Das kritische Molekularvolum $V_k = \frac{M}{d_k}$. Da nach van der Waals gelten soll:

$$b = 4\Phi = {}^1/_3 V_k,$$

so muß das kritische Volum ebenfalls ein relatives Maß des von den Molekülen wirklich erfüllten Raumes abgeben.

Die kritische Dichte d_k kann direkt oder extrapolatorisch bestimmt werden. Von den in dieser Arbeit benutzten d_k-Werten basieren die von Nadejdine auf direkter Bestimmung mittels des Differentialdensimeters dieses Autors, während die Daten von Young nach der Cailletet-Mathiasschen Regel von der geraden Mittellinie extrapoliert sind. Wie bei den Φ-Werten, so ist auch bei den kritischen Volumina nur ein Vergleich der von ein- und demselben Autor bestimmten Daten zulässig. Die den hier hier verwendeten Φ- und V_k-Werten zugrunde liegenden kritischen Daten finden sich in den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth.

5. Das aus der inneren Reibung der Substanzen im Dampfzustande nach der kinetischen Gastheorie von Clausius und Maxwell zu berechnende molekulare Eigenvolum.

Als praktisches Maß des molekularen Eigenvolums wird der in Quadratzentimetern gemessene Gesamtquerschnitt Q_t aller in 1 ccm Gas bei der Temperatur t^0 C und 1 Atm. Druck enthaltenen Moleküle benutzt. Q_t ist umgekehrt proportional der mittleren freien Weglänge l_t:

$$Q_t = \frac{1{,}31}{4\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{l_t}.$$

Die freie Weglänge erhält man aus dem Reibungskoeffizienten η_t und der aus dem Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz folgenden mittleren molekularen Geschwindigkeit c_t nach der Beziehung:

$$l_t = \frac{\eta_t \cdot c_t}{0{,}31} \cdot \frac{\pi}{8} \cdot \frac{1}{1013250}.$$

Die Größe c_t endlich berechnet sich aus dem Molekulargewicht, der absoluten Temperatur und der Gaskonstante zu:

$$c_t = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{RT}{M}}.$$

Zur Umrechnung der η-Werte von der Beobachtungstemperatur auf die Vergleichstemperatur — gewählt ist 0° C — dient die Formel

$$\eta_0 = \eta_t \left(\frac{273}{T}\right)^{1{,}5}.$$

Die nach diesen Formeln berechneten Q-Werte sind nun nicht, wie man dies für das molekulare Eigenvolum bzw. für den Molekülquerschnitt annehmen sollte, von der Temperatur unabhängig, vielmehr erhält man mit steigender Temperatur abnehmende Werte. Zu konstanten Werten ist Reinganum[1]), auf den wichtigen Untersuchungen von Sutherland[2]) fußend, dadurch gelangt, daß er die freie Weglänge als Temperaturfunktion einführte. Er gelangt so zu dem Ausdruck:

$$Q = \frac{K \cdot N \cdot m \cdot c}{\eta \cdot \sqrt{2} \cdot e^{\frac{a}{T}}}.$$

Hier bedeutet N die Avogadrosche Zahl, m die Masse des Moleküls, K die Boltzmannsche Konstante, und a eine für den betreffenden Stoff charakteristische Konstante, die sich aus zwei bei verschiedenen Temperaturen gemessenen η-Werten berechnen läßt. Es ist sehr zu bedauern, daß sich die der Clausius-Maxwellschen weit überlegene Reinganumsche Formel für unsere Zwecke nicht verwenden läßt, da sich unter den Substanzen, bei denen η-Werte für zwei verschiedene Temperaturen ermittelt worden sind, mit Ausnahme von drei Estern keine Isomeren vorfinden. Gerade die metameren Ester aber stellen ein für unsere Zwecke, wie wir im Verlaufe der Arbeit noch sehen werden, besonders ungeeignetes Vergleichsmaterial vor.

Da die hier verwendeten Clausius-Maxwellschen Q-Werte nun temperaturvariabel sind, so ist noch die Frage zu erörtern, ob man in diesem Falle gleiche oder übereinstimmende Temperaturen als vergleichbar anzusehen hat. Wie mir scheint, ist die Wahl übereinstimmender Temperaturen nur dann angezeigt, wenn es gilt, aus einem direkt meßbaren Volum auf ein nicht direkt meßbares, eben das Eigenvolum, zu schließen, weil dieses nach der Theorie nur bei übereinstimmenden Temperaturen in einem bestimmten, für alle Stoffe gleichen Verhältnis zu dem meßbaren Volum stehen soll. Die Anwendung übereinstimmender Temperaturen scheint mir dagegen ihren Sinn zu verlieren, wenn die Ermittelung des Eigenvolums nicht aus Volumdaten, sondern wie im vorlie-

1) Reinganum, Phys. Zeitschr. **2**, 242, 1901; Derselbe, Ann. d. Phys. [4] **10**, 334, 1903.
2) Sutherland, Phil. Mag. [5] **36**, 507, 1893.

genden Falle aus einer ganz andern physikalischen Größe, der inneren Reibung im Dampfzustande, geschieht. Hier scheint vielmehr der Vergleich bei konstanten Temperaturen am Platze zu sein. Aus diesen Erwägungen heraus sind wohl auch die neueren Versuche über die innere Reibung von Pedersen[1]) bei konstanter Temperatur vorgenommen worden. Auch die von Valentiner herrührende Zusammenstellung der aus der inneren Reibung berechneten Molekülgrößen in den Landolt-Börnstein-Rothschen Tabellen bezieht sich auf konstante Temperatur. Ausschlaggebend dürfte die Erfahrung sein, und diese zeigte, wie hier im voraus bemerkt sein soll, daß bei Verwendung gleicher Temperaturen die Gesetzmäßigkeiten im Verhalten der Q-Werte am deutlichsten und in bester Übereinstimmung mit dem Verhalten der Φ-Werte zum Ausdruck gelangen.

Die meisten der hier verwendeten Q_0-Werte finden sich in den Landolt-Börnstein-Rothschen Tabellen; einige fehlende habe ich aus der Originalliteratur nach den besprochenen Formeln berechnet.

6. Aus den Diffusionskoeffizienten der Dämpfe berechnete Eigenvolumina bzw. Molekülquerschnitte.

An den Dämpfen organischer Flüssigkeiten hat Winkelmann[2]) Diffusionskoeffizienten bestimmt und daraus Molekülquerschnitte berechnet. Die Winkelmannschen Daten können nicht als sehr zuverlässig gelten und sind daher für unsere Zwecke im allgemeinen wenig geeignet. Ich habe deshalb nur die drei Winkelmannschen Q_0-Werte der Tabelle II verwendet. In diesem Falle ist nämlich die Differenz zwischen den betreffenden Alkoholen und dem isomeren Äther so groß, daß sie mit einiger Wahrscheinlichkeit außerhalb der Fehlergrenze liegen dürfte, wodurch sich wohl die Heranziehung der Daten rechtfertigt.

7. Die Molekularrefraktion

$$\mathfrak{M} = \frac{M}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}.$$

Diese soll bekanntlich nach der Theorie der Dielektrika von Clausius und Mosotti ebenfalls ein Maß des molekularen Eigenvolums abgeben. Verwendet wurden die auf die D-Linie bezogenen Daten.

8. Molekeldurchmesser nach W. Thomson. Nach diesem Forscher[3]) lassen sich Molekeldurchmesser ϱ aus der Verdampfungswärme L, der Oberflächenspannung γ und dem Gesamtvolum V berechnen gemäß der Beziehung

$$\varrho = \frac{3V\gamma}{L}.$$

In Ostwalds Lehrbuch der allg. Chemie II. Aufl. I. S. 541 wird eine kurze Ableitung dieser Beziehung gegeben mit dem einzigen Unterschied, daß die Gleichung den Faktor 2 statt 3 enthält. In dieser Form hat sie W. Herz[1]) zur Berechnung des Molekeldurchmessers organischer Flüssigkeiten benutzt, wobei sämtliche Größen auf den Siedepunkt bezogen sind. Es soll hier nicht erörtert werden, ob diese Berechnungsart der für konstante Temperatur vorzuziehen ist, schon deshalb, weil zu einer Berechnung bei anderen Temperaturen einstweilen nicht genügend Zahlenmaterial vorzuliegen scheint, also die Herzsche Berechnungsweise die einzig mögliche ist. Ich habe die hier verwendeten Daten mit Ausnahme des neu berechneten ϱ-Wertes für den Äthyläther der Herzschen Arbeit entnommen.

B. Spezieller Teil.

I. Säuren und Ester.

Vergleicht man die auf konstante Temperatur bezogenen molekularen Gesamtvolumina der Säuren mit denen der isomeren Ester — siehe Tabelle I —, so findet man stets den weit höheren V_0-Wert bei dem Ester, während dagegen bei den Siedepunkten immer die Säure einen deutlichen Überschuß aufweist.

Wir haben hier also den Fall b) aus Abschnitt II, 2 des allgemeinen Teils vor uns, nämlich die deutliche Inversion der Volumbeziehungen beim Siedepunkt gegenüber denen bei konstanter Temperatur, und zwar sind die Unterschiede der Siedepunktsvolumina von Säure und Ester so groß, daß wir den Säuren wohl daraufhin mit Sicherheit das größere Eigenvolum werden zusprechen können.

Einen Vergleich der Φ- und V_4-Werte von Säuren und Estern können wir leider nicht durchführen, weil sich Daten, die von ein- und demselben Untersucher bestimmt sind, nur für die Essigsäure und das ihr isomere Methylformiat vorfinden: von der Essigsäure ist aber bekannt, daß sie auch bei der kritischen Temperatur noch zum Teil assoziiert ist, weshalb überhaupt nicht von einer bestimmten Größe des Moleküls gesprochen werden kann. Wir sehen daher von einem Vergleich dieser beiden Isomeren ab.

1) Pedersen, Phys. Rev. **25**, 225, 1907.
2) Winkelmann, Wied. Ann. **23**, 203, 1884.
3) Lord Kelvin, Treatise on Natur. Phil., II, 498, 1883.

1) loc. cit.

Tabelle I.

C-Gehalt	Substanz	Sp.	V_0	V_S	Q_0	M_D	ϱ
	Propionsäure	141°	73,1	86,1	92500	17,68	$0{,}63 \cdot 10^{-8}$
C_2	Methylazetat	57°	77,3	83,4	57948	17,65	$0{,}94 \cdot 10^{-8}$
	Äthylformiat	55°	79,0	84,7	55600	17,82	
	n-Buttersäure	162°	90,1	108,6	111700	22,20	$0{,}72 \cdot 10^{-8}$
C_4	Methylpropionat	80°	93,8	104,6	70500	22,13	$1{,}04 \cdot 10^{-8}$
	Äthylazetat	78°	95,3	106,1	69026	22,25	
	Propylformiat	81°	94,8	106,2	66900	22,36	
	n-Valeriansäure	185°	106,7	130,3	120100		
C_5	Propylazetat	102°	112,3	128,5	78001		
	Methylbutyrat	102°	111,0	126,9	78900		
	i-Butylformiat	98°	115,3		71686		

Die aus der inneren Reibung der Dämpfe nach den Beobachtungen von L. Meyer und O. Schumann[1]) berechneten Q_0-Werte bestätigen durchgehend in schönster Weise unsern beim Vergleich der Siedepunktsvolumina erhaltenen Schluß, denn die Säuren haben sämtlich einen erheblich höheren Q_0-Wert, als die isomeren Ester. Dagegen weisen die Thomsonschen ϱ-Werte einen deutlichen Parallelismus mit den Gesamtvolumina auf.

Die hier zum ersten Male beobachtete Erscheinung, daß die Beziehungen zwischen Konstitution und molekularem Eigenvolum eine genaue Umkehrung derjenigen zwischen Konstitution und molekularem Gesamtvolum bilden, ist, wie wir sehen werden, ein sehr häufiges Vorkommnis, das allerdings nur in dem Falle der Isomerie Säure-Ester bereits durch das Verhalten der Siedepunktsvolumina mit Regelmäßigkeit richtig zur Darstellung gebracht wird.

Bei der Molekularrefraktion finden wir praktische Gleichheit der Säure- und Esterwerte, wie denn überhaupt diese Größe, im Vergleich zu den andern hier benutzten Volumgrößen, sich durch besonders geringe Empfindlichkeit gegen konstitutive Einflüsse auszeichnet.

Unsere Art der Vergleichung zeigt, daß die Traubeschen Annahmen über die Konstitutionsabhängigkeit des molekularen Eigenvolums den Tatsachen nicht gerecht werden. Da das molekulare Lösungsvolum, aus dem Traube[2]) seine Atom- bzw. Molekularvolumina berechnet, stets parallel mit dem Gesamtvolum geht, so kommt dieser Autor zu dem Schluß, die Ester müßten ein größeres Eigenvolum aufweisen, als die Säuren. Demgemäß berechnet Traube für den Estersauerstoff eine größere Atomkonstante als für den Sauerstoff des Hydroxyls in *COOH*.

Zahlenangaben für Intermolekularvolum und Raumerfüllungszahl können wir wegen des Fehlens von Φ-Werten nicht machen, doch folgt aus dem Verhalten der Siedepunktsvolumina und der Q_0-Werte ohne weiteres, daß die Säuren kleineres Intermolekularvolum und größere Raumerfüllung aufweisen müssen, als die isomeren Ester, was mit dem Verhalten der Siedepunkte in Übereinstimmung steht.

II. Alkohole und Äther.

Derselbe Konstitutionsunterschied wie zwischen Säure und Ester besteht zwischen Alkohol und Äther. Es ist daher die Annahme naheliegend, daß sich die strukturelle Analogie auch in einem gleichsinnigen Verhalten der Volumbeziehungen der beiden Isomeriepaare ausdrücken wird. Diese Annahme wird indes enttäuscht, wenn man sich lediglich auf einen Vergleich der in der Lehre von der Raumbeanspruchung der Körper bisher gebräuchlichen Volumdaten beschränkt.

In der Tabelle sind, um einen strengen Vergleich durchführen zu können, nur unverzweigte Körper aufgenommen.

Wir finden nun, wie aus Rubrik V_0 ersichtlich, nur bei konstanter Temperatur das erwartete Verhalten, einen erheblichen Volumüberschuß des Äthers über den Alkohol. Wir vermissen dagegen die Umkehrung bei den Siedepunkten und konstatieren nur eine starke Annäherung des Siedepunktsvolums der Alkohole an das der isomeren Äther, ein ziemlich unbefriedigendes Ergebnis. Wie mir scheint, zeigt sich in diesem Fall deutlich die Überlegenheit der neuen Betrachtungsweise unter Heranziehung der von der kinetischen Gas-

1) L. Meyer u. O. Schumann, Wied. Ann. **13**, 1, 1881.

2) J. Traube, Lieb. Ann. **290**, 43, 1895. Zusammenfassende Darstellung.

Tabelle II.

Substanz	Sp.	V_0	V_k	$\Phi = \frac{K}{32} \cdot \frac{T_k}{p_k}$	Q_0	M_D	ϱ	J_0	ψ_0
n-Propylalkohol	97°	73,3	81,5	24,9		17,52		48,4	0,339
Methyläthyläther	11°	82,9	84,0	23,9		18,12		59,0	0,288
n-Butylalkohol	117°	90,0	101,9		108000	22,13	$0,74 \cdot 10^{-8}$		
Diäthyläther	35°	100,6	106,5		89700	22,41	$1,19 \cdot 10^{-8}$		

theorie gelieferten Volumdaten; es findet sich nämlich bei den Φ-Werten (Beobachter Nadejdine) tatsächlich die erwartete Inversion. Das an den Φ-Werten der 3-Kohlenstoffreihe erhaltene Resultat wird bestätigt durch die Q_0-Werte der 4-Kohlenstoffreihe; die Daten sind, wie erwähnt, von Winkelmann aus seinen Diffusionsbeobachtungen berechnet.

Die Molekularrefraktion zeigt ein ziemlich deutliches Parallelgehen mit den V_0-Werten, ebenso die Thomsonschen ϱ-Werte, wie schon im vorigen Isomeriefall.

Das Verhalten der Siedepunktsvolumina entspricht dem, was wir oben als „Inversionstendenz" bezeichnet hatten.

Intermolekularvolum J_0 und Raumerfüllungszahl ψ_0 entsprechen den aus der Lage der Siedepunkte folgenden Erwartungen. Hierzu ist noch zu bemerken, daß die ψ-Werte bei den Alkoholen höchstwahrscheinlich als Minimalwerte aufzufassen sind, da diese Körperklasse ja, ebenso wie die Säuren, assoziierte Moleküle enthält. Auf diese Frage soll ausführlich erst in einer späteren Mitteilung, die sich mit den Beziehungen der Raumerfüllung zur inneren Reibung der Flüssigkeiten befaßt, eingegangen werden.

III. Metamere Ester.

Hatten wir es in den ersten beiden erörterten Isomeriefällen mit sehr groben strukturellen Differenzen zu tun, so sind im Gegenteil die metameren Ester Körper, die einander hinsichtlich der Konstitution besonders nahe stehen. Diese nahe Verwandtschaft äußert sich denn auch in der weitgehenden Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften, wie schon ein Vergleich der Siedepunkte zeigt. Diese sind bei den metameren Estern fast identisch — es handelt sich meist um Differenzen von nur zwei bis drei Grad. Bedenkt man nun, daß die Φ- und Q_0-Werte, die uns hier besonders interessieren, nur mit einem verhältnismäßig geringen Grade von Genauigkeit zu bestimmen sind, so wird man sich darüber klar sein, daß man es in den Estern mit einem für unsere Zwecke besonders ungeeigneten Material zu tun hat, und daß hier der Auffindung von Gesetzmäßigkeiten erhebliche Schwierigkeiten entgegenstehen.

Mit den Q_0-Werten sind wir besonders schlecht daran, da hier, wie sich beim Studium der Kettenisomerie ergibt (vgl. die folgende Mitteilung), zweifellos einige Fehlbestimmungen vorliegen. Die meisten der Q_0-Werte sind nach Meyer und Schumann berechnet, außerdem liegen einige Daten von Schumann[1]) vor, die aber nur untereinander vergleichbar sind, da sie gegenüber denen von Meyer und Schumann einen erheblichen systematischen Mehrbetrag aufweisen. Besser steht es mit den Φ-Werten, die wieder nach Young und Nadejdine berechnet sind. Für mehrere Körper sind Bestimmungen von beiden Autoren vorhanden, die mit einer Ausnahme ein gleichsinniges Verhalten aufweisen. Die Φ-Werte Youngs sind stets die größeren, während der höhere V_k-Wert sich stets bei Nadejdine vorfindet.

Aus der Vergleichung des aus 12 Estern bestehenden Materials scheint mir das eine mit einiger Wahrscheinlichkeit hervorzugehen, daß die Φ- und die Q_0-Werte auch bei den Estern wenigstens in großen Zügen dieselben Gesetzmäßigkeiten befolgen. Schon wesentlich verworrener ist das Verhalten der kritischen Volumina und der Siedepunktsvolumina.

Das Intermolekularvolum läßt regelmäßige Beziehungen zu den Siedepunkten ebensowenig erkennen, wie das Gesamtvolum. Die Raumerfüllungszahl steigt in der homologen Reihe an. Im ganzen ist, wie kaum anders zu erwarten, das Ergebnis der Volumvergleichung bei den metameren Estern wenig befriedigend.

1) Schumann, Wied. Ann. 23, 353, 1884.

Würzburg, Physiologisches Institut der Universität.

(Eingegangen 26. November 1924.)

Versuch einer theoretischen Stöchiometrie der Raumerfüllung und der intermolekularen Kräfte flüssiger organischer Verbindungen.

(Mitteilung II.)

Von Edgar Wöhlisch.

Zum besseren Verständnis des Folgenden müssen hier vorerst kurz die bereits eingangs der ersten Mitteilung erwähnten Beziehungen der Siedepunkte zu dem Gesamtvolum sowie der Einfluß der Stellungsisomerie auf diese beiden Größen erörtert werden.

Die Siedepunktsregelmäßigkeiten sind hier sehr einfach und übersichtlich: Es hat nämlich stets die Verbindung mit unverzweigter Kette den höchsten Siedepunkt von allen Isomeren. Jede Aufgabelung der Kette bewirkt also eine Abnahme der intermolekularen Kräfte. Besonders wirksam indes sind solche Verzweigungen der Kette, bei denen eine Aufgabelung in Methylgruppen oder, wie Kauffmann sagt, eine Häufung von Methylgruppen an einem C-Atom stattfindet, so daß es zur Bildung einer Isopropylgruppe $-CH\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$ oder einer Tertiärbutylgruppe $-C\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$ kommt. Aber nicht nur die Häufung von Kohlenwasserstoffradikalen an einem C-Atom drückt den Siedepunkt herab, sondern ebenso die Häufung von Halogenatomen, wofür sich einige Beispiele im Abschnitt VI der vorliegenden Mitteilung finden.

Wesentlich komplizierter sind die stöchiometrischen Gesetze für das molekulare Gesamtvolum. Wie in der ersten Mitteilung bereits erwähnt, hat vor allem Kauffmann darauf aufmerksam gemacht, daß bei Isomeren sehr häufig einer Erniedrigung des Siedepunktes eine Erhöhung des Gesamtvolums entspricht. Wir hatten als sehr instruktive Beispiele hierfür das Verhalten der Isomerien Säure-Ester und Alkohol-Äther kennen gelernt. Beim Studium der Kettenverzweigung finden wir nun einige wichtige Ausnahmen von dieser Kauffmannschen „Volum-Siedepunktsregel", wie sie im folgenden kurz genannt sein soll. Da nämlich nur solche Verzweigungen, bei denen eine Häufung von Methylen erfolgt, zu einer Vergrößerung des molekularen Gesamtvolums führen, die andern Verzweigungen jedoch im Gegenteil eine Abnahme des Gesamtvolums gegenüber der normalen Verbindung bewirken, so wird die Volum-Siedepunktsregel durchbrochen, denn die Aufgabelung der Kette ohne Bildung von Methylgruppen hat sowohl eine Abnahme des Siedepunkts als auch des Gesamtvolums zur Folge. Besonders instruktive Beispiele finden sich auf S. 40 u. 154 des Kauffmannschen Buches zusammengestellt. Die Fähigkeit der Methylgruppe, bei gehäuftem Auftreten an einem C-Atom eine Vergrößerung des Gesamtvolums zu bewirken, bezeichnet Kauffmann als „Eurogenie". Man kann also kurz sagen: jede Häufung von Kohlenwasserstoffradikalen bewirkt eine Depression der Siedepunkte, indes nur die Häufung von Methylgruppen wirkt eurogen. Die Sachlage kompliziert sich nun aber noch weiter dadurch, daß auch die Methylhäufung nicht stets zu einer Vergrößerung des Gesamtvolums führt, sondern bisweilen, wie wir noch sehen werden, auch entgegengesetzt wirken kann[1]).

Kauffmann sieht nun in den Fällen, wo die Volum-Siedepunktsregel zutrifft, trotz der vorhandenen Ausnahmen die Erniedrigung des Siedepunktes und die gleichzeitige Vergrößerung des Gesamtvolums zweifellos mit Recht als „Auswirkungen derselben Ursache" an (S. 152). Die bisher nicht gedeuteten Ausnahmen aber müssen uns im Verein mit den Überlegungen aus Abschnitt A, I der ersten Mitteilung auf den Gedanken bringen, daß möglicherweise das Gesamtvolum gar nicht die richtige Größe für derartige Vergleiche mit den Siedepunktsregelmäßigkeiten abgibt, und daß vielleicht die Fälle der Geltung der Kauffmannschen Volum-Siedepunktsregel nur als spezielle Fälle einer allgemeineren Regel anzusehen sind. Als möglicherweise richtige Vergleichsgröße hatten wir bereits in der ersten Mitteilung das Intermolekularvolum $J_t = V_t - \Phi$ vermutet.

I. Kettenisomerie bei Kohlenwasserstoffen.

Die Tabelle I bringt eine Zusammenstellung der vorhandenen Daten. Φ und V_k sind nach Young berechnet. Wir wollen die vier Isomeriefälle gesondert besprechen, da jeder seine Eigenheiten aufweist.

Die Werte für die Molekularrefraktion haben wir in diese Mitteilung nicht aufgenommen, da hinreichend bekannt ist, daß die Verzweigung der Kette auf diese Größe keinen Einfluß hat.

Das n-Pentan und i-Pentan zeigen in sämtlichen Rubriken ein völlig typisches Verhalten, das wir noch des öfteren wiederfinden werden. In der Rubrik V_0 erkennen wir die eurogene Wirkung der Isopropylgruppe an dem höheren Wert des i-Pentans. In der Rubrik V_S hat ein

1) Ganz analoge Gesetzmäßigkeiten wurden von Eisenlohr u. Wöhlisch für das Verhalten des Brechungsindex in einer Untersuchung über den Eisenlohrschen molekularen Brechungskoeffizienten aufgefunden (Ber. 53, 1726, 1920).

Tabelle I.

Substanz	Sp.	V_0	V_S	V_k	$\Phi = \frac{R}{32} \cdot \frac{T_k}{p_k}$	J_0	ψ_0
n-Pentan	37°	111,8	118,4	310,5	35,7	76,1	0,318
i-Pentan	31°	112,8	118,6	307,8	35,1	77,7	0,311
$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$							
	Δ	— 1,0	— 0,2	+ 2,7	+ 0,6	— 1,6	
n-Hexan	68°	127,2	140,2	367,5	43,0	84,2	0,338
Di-i-propyl	58°	126,7	137,5	357,3	40,8	85,9	0,322
$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!CH \cdot CH\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$							
	Δ	+ 0,5	+ 2,7	+ 10,2	+ 2,2	— 1,7	
n-Heptan	98°	143,0	162,8				
i-Heptan	90°	143,7	162,0				
$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!CH \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_3$							
	Δ	— 0,7	+ 0,8				
n-Oktan	125°	158,6	186,3	490,2	57,9	100,7	0,365
Di-i-butyl	109°	160,3	184,8	482,4	56,2	104,2	0,350
$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!CH \cdot (CH_2)_2 \cdot CH\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$							
	Δ	— 1,7	+ 1,5	+ 7,8	+ 1,7	— 3,5	

weitgehender Ausgleich der Volumunterschiede der beiden Isomeren stattgefunden, ohne daß es jedoch schon zu einer Umkehrung des Vorzeichens der Differenz gekommen wäre. Es ist die uns aus der ersten Mitteilung her bereits bekannte „Inversionstendenz" der Siedepunktsvolumina, wie ein Blick auf die Rubriken V_k und Φ zeigt, in denen sich übereinstimmend der höhere Volumwert bei der unverzweigten Verbindung vorfindet. Dies entspricht der, wie wir noch sehen werden, allgemeinen Regel, daß Methylhäufung an einem C-Atom das molekulare Eigenvolum verkleinert. Die Rubrik J_0 zeigt den zu erwartenden Parallelismus mit V_0 und gemäß der Rubrik ψ_0 zeigt der höher siedende Körper auch die höhere Raumerfüllungszahl.

In der folgenden Horizontalspalte weist das Di-i-propyl ein sehr eigenartiges Verhalten auf: während in der Rubrik V_0 wegen der beiden Isopropylgruppen ein höherer Wert als beim n-Hexan zu erwarten wäre, ist das Gegenteil der Fall. Der Körper macht also eine Ausnahme von der Kauffmannschen Eurogenieregel und ferner von der Volum-Siedepunktsregel. Kauffmann hat es wahrscheinlich gemacht, daß dies paradoxe Verhalten bedingt ist durch die benachbarte Stellung der beiden C-Atome, von denen die Verzweigung der Kette ausgeht, da auch andere Körper mit gleicher Verzweigungsart sich ähnlich verhalten (vgl. S. 39 u. 41 des Kauffmannschen Buches). Die Siedepunktsvolumina weisen einen im gleichen Sinne liegenden aber weit deutlicheren Unterschied auf, und wenn wir gemäß den Erörterungen aus Abschnitt II, 2, Fall c des allgemeinen Teils der ersten Mitteilung hieraus den Schluß ziehen, daß deshalb im vorliegenden Beispiel die Siedepunktsvolumina das Verhalten der Eigenvolumina richtig wiedergeben, so findet sich das an den V_k-Werten und den Φ-Werten aufs schönste bestätigt. Sehr bemerkenswert ist nun zunächst, daß bezüglich des Verhaltens der molekularen Eigenvolumina das Di-i-propyl durchaus keine Ausnahmestellung einnimmt, denn die zweifache Isopropylgruppe wirkt hier, wie zu erwarten, stärker deprimierend als die einfache des i-Pentans. Besonders wichtig in theoretischer Beziehung aber ist die Rubrik J_0. Es zeigt sich hier, daß das Di-i-propyl trotz seines kleineren Gesamtvolums das größere Intermolekularvolum aufweist, als sein unverzweigtes Isomer. Die Intermolekularvolumina geben also tatsächlich ein richtiges Bild von den aus den Siedepunkten zu folgernden stöchiometrischen Beziehungen der intermolekularen Kräfte, auch wenn die Gesamtvolumina in dieser Hinsicht versagen. Unsere Erwartung, daß sich bei Verwendung der Intermolekular-

Tabelle II.

Substanz	Sp.	V_t	V_S	$\Phi = \frac{R}{32} \cdot \frac{T_k}{p_k}$	Q_0	ϱ	J_0	ψ_0
1. n-Propylalkohol	97°	73,3 (0°)	81,5	24,9	66400	$0{,}69 \cdot 10^{-5}$	48,4	0,340
2. i-Propylalkohol	83°	75,2 (0°)	82,0	24,0	54800	$0{,}69 \cdot 10^{-5}$	51,2	0,319
	Δ	− 1,9	− 0,5	+ 0,9	+ 11600		− 2,8	
1. n-Butylalkohol	117°	91,6 (20°)	101,9		79100	$0{,}74 \cdot 10^{-5}$		
2. i-Butylalkohol	107°	92,4 (20°)	102,0		75700	$0{,}75 \cdot 10^{-5}$		
3. tert. Butylalkohol	83°	94,3 (20°)	102,4		61700			
	Δ 1—2	− 0,8	− 0,1		+ 3400			
	Δ 2—3	− 1,9	− 0,4		+ 14000			
1. i-Amylalkohol	132°	106,8 (0°)	123,0					
2. tert. Amylalkohol	103°	106,3 (0°)	121,5					
	Δ	+ 0,5	+ 1,5					

volumina als Vergleichsgröße einfachere Gesetzmäßigkeiten ergeben würden, als sie für die Gesamtvolumina gelten, findet sich also am Verhalten der beiden Hexane voll bestätigt. Auch die Raumerfüllungszahlen verhalten sich normal, da wieder der höher siedende Körper den größeren Wert aufweist.

Die beiden Heptane verhalten sich in der Rubrik V_0 wie die Pentane. Bei den Siedepunkten ist die Inversion bereits eingetreten, und es kann somit kein Zweifel sein, daß die beiden Isomeren auch bezüglich ihrer Eigenvolumina sowie bezüglich J_0 und ψ_0, über die keine Daten vorliegen, den allgemeinen Regeln folgen werden.

Ein Vergleich der Heptane mit den Pentanen zeigt uns besonders deutlich die Aussichtslosigkeit der früheren Bestrebungen, gesetzmäßige Beziehungen für die Siedepunktsvolumina aufzustellen; obwohl das molekulare Gesamtvolum sowohl wie das Eigenvolum bei beiden Isomeriepaaren eine streng gesetzmäßige Konstitutionsabhängigkeit aufweisen, hat bei den Siedepunkten bald das normale, bald das verzweigte Isomer den höheren Wert, je nachdem, ob die Inversion der Volumbeziehungen bereits eingetreten ist oder nicht.

Die beiden Oktane endlich verhalten sich in jeder Hinsicht normal. Sie ermöglichen, wie mir scheint, eine weitere Klärung der paradoxen Beziehungen bei den Gesamtvolumina der beiden Hexane. Auch das Di-i-butyl trägt ja zwei Isopropylgruppen, wie das Di-i-propyl, dennoch ist die Differenz der Φ-Werte bei den Hexanen weit größer, als bei den beiden Oktanen. Dies ist ganz offenbar eine Folge davon, daß im Molekül des Di-i-propyls die vier Methyle einander sehr viel näher stehen, als im Di-i-butyl. Dichtere Methylhäufung bewirkt plausiblerweise auch bei gleicher Gesamtzahl der vorhandenen Methylgruppen eine stärkere Abnahme des molekularen Eigenvolums, als weniger dichte Methylhäufung. Beim Di-i-propyl wird nun durch die besonders starke Abnahme des Eigenvolums die Vergrößerung des Intermolekularvolums überkompensiert, so daß eine Verkleinerung des Gesamtvolums bei diesem Körper resultiert.

Die von Kauffmann bemerkte scheinbare Ausnahmestellung des Di-i-propyls erklärt sich also nach unserer Betrachtungsweise durch Interferenz der für das Eigenvolum und der für das Intermolekularvolum geltenden, an sich sehr einfachen, aber zueinander inversen, Gesetzmäßigkeiten. Bei richtiger Wahl der Vergleichsgrößen scheinen sich also die bisher vorhandenen Unstimmigkeiten in der Lehre von der Raumbeanspruchung der organischen Flüssigkeiten beseitigen zu lassen.

Ausdrücklich sei noch darauf hingewiesen, daß die von Young extrapolatorisch bestimmten V_k-Werte in allen drei Isomeriefällen ein vollständiges Parallelgehen mit den Φ-Werten aufweisen, wie dies die van der Waalssche Theorie verlangt.

II. Kettenisomerie bei Alkoholen.

Die bisher aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten werden bestätigt und ergänzt durch das Studium der Volumbeziehungen bei den Alkoholen. Die Φ-Werte stammen von Nadejdine, die Q_0-Werte von Steudel[1]).

Bei den Propylalkoholen haben wir einen ausgesprochenen Parallelismus der Größen Φ und Q_0 und inverses Verhalten derselben zum Gesamtvolum und zum Intermolekularvolum. Die Siedepunktsvolumina weisen bei den Propyl- und Butylalkoholen deutliche Inversionstendenz

1) Steudel, Wied. Ann. 16, 368, 1882.

auf. Die ϱ-Werte lassen wieder das Parallelgehen mit Φ und Q_0 vermissen. Die Raumerfüllungszahl ist natürlich wieder bei dem höher siedenden Körper größer, als bei dem niedriger siedenden Isomer.

Recht lehrreich ist endlich eine Betrachtung der beiden Amylalkohole: Der i-Amylalkohol hat wesentlich höheren Siedepunkt als der tertiäre Amylalkohol, trotzdem ist sein Gesamtvolum nicht kleiner, sondern eher ein wenig größer, als das seines Isomers. Dieser Volumüberschuß hat bei den Siedepunkten erheblich zugenommen, wir werden daher gemäß Fall c aus Abschnitt II, 2 des allgemeinen Teils der ersten Mitteilung schließen müssen, daß dem i-Amylalkohol tatsächlich ein wesentlich größeres Eigenvolum zukomme, als dem tertiären. Demgemäß muß man dem i-Amylalkohol ein kleineres Intermolekularvolum zuerteilen, was damit in Übereinstimmung steht, daß dieser Körper wegen seines höheren Siedepunktes auch die größeren intermolekularen Kräfte aufweisen muß. Der Isomeriefall würde sich also ganz in derselben Weise aufklären, wie das paradoxe Verhalten der beiden isomeren Hexane.

Ich möchte annehmen, daß es ganz allgemein gestattet ist, auf die flüssigen isomeren Verbindungen die folgende Schlußweise anzuwenden: hat ein höher siedender Körper größeres molekulares Gesamtvolum, als sein wesentlich niedriger siedendes Isomer, so hat er ein größeres molekulares Eigenvolum als dieses und demgemäß ein kleineres Intermolekularvolum. Die allgemeine Richtigkeit dieses Satzes läßt sich allerdings einstweilen nicht beweisen, da gerade für die in Betracht kommenden Körper keine Bestimmungen der kritischen Daten (mit Ausnahme der beiden Hexane) oder der Q_0-Werte, ja nicht einmal der Siedepunktsvolumina vorliegen. Da jedoch bekanntlich die Ausdehnungskoeffizienten der Substanzen nicht sehr erheblich untereinander differieren, so folgt das höhere Siedepunktsvolum bei den Körpern, die höheren Siedepunkt mit höherem Gesamtvolum vereinen, schon aus der höheren Lage ihres Siedepunktes, und der Schluß aus dem Siedepunktsvolum auf das Eigenvolum ist gerade in diesen Fällen gemäß unsern Erörterungen in der ersten Mitteilung unbedenklich.

III. Kettenisomerie bei Äthern.

In dieser Klasse liegen eine Reihe als besonders zuverlässig geltender neuerer Bestimmungen der inneren Reibung der Dämpfe von Pedersen[1]) vor, im übrigen ist das Material leider ziemlich lückenhaft. Die nach Pedersen berechneten Q_0-Werte zeigen das erwartete Verhalten, d. h. eine Verkleinerung durch Methylhäufung, und auch die wenigen weiteren Daten ordnen sich den für die Wirkung der Kettenverzweigung aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten aufs beste ein (siehe insbesondere die Inversionstendenz der Siedepunktsvolumina der beiden Propyläther).

Tabelle III.

Substanz	Sp.	V_0	V_S	Q_0
Methylpropyläther	39°			111 800
Methyl-i-propyläther . . .	33°			106 600
Äthylpropyläther	64°	116,8		133 700
Äthyl-i-propyläther	54°	118,4		127 700
n-Propyläther	91°	133,6	150,9	157 600
Propyl-i-propyläther . . .	83°			151 000
Di-i-propyläther	69°	137,2	151,6	147 700

IV. Kettenisomerie bei Halogenderivaten von Kohlenwasserstoffen.

Die Q_0-Werte sind nach den Beobachtungen von Steudel berechnet. Mit Ausnahme der Gleichheit der Q_0-Werte der beiden Propylbromide bilden sämtliche Daten der Tabelle IV eine Bestätigung des vorstehend Erörterten. In Anbetracht des gesetzmäßigen Verhaltens der Q_0-Werte des entsprechenden Chlorids und Jodids sowie der Rubriken V_0 und V_S der beiden Propylbromide mit der deutlichen Inversionstendenz muß das regelwidrige Verhalten der beiden Q_0-Werte mit der größten Wahrscheinlichkeit auf eine Fehlbestimmung oder die Verwendung nicht ganz reiner Substanzen zurückgeführt werden.

Tabelle IV.

Substanz	Sp.	V_t	V_S	Q_0
n-Propylchlorid .	46°	85,9 (0°)	91,4	59600
i-Propylchlorid .	36°	88,8 (0°)	93,6	55600
	Δ	— 2,9	— 2,2	+ 4000
n-Propylbromid .	71°	88,7 (0°)	97,2	65400
i-Propylbromid .	60°	91,5 (0°)	99,2	65400
	Δ	— 2,8	— 2,0	0,0
n-Propyljodid . .	102°	95,3 (0°)	106,9	77000
i-Propyljodid . .	88°	97,5 (0°)	108,4	76200
	Δ	— 2,2	— 1,5	+ 800
n-Butylchlorid . .	78°	103,2 (15°)	112,7	72300
i-Butylchlorid . .	69°	104,9 (15°)	113,7	69100
tert. Butylchlorid	51°	109,2 (15°)		64400
n-Butyljodid . . .	131°	113,8 (20°)	128,2	92800
i-Butyljodid . . .	118°	114,6 (20°)	128,3	88200

1) Fr. M. Pedersen, Phys. Rev. **25**, 225 1907.

Tabelle V.

Substanz	Sp.	V_0	V_S	V_k	$\Phi = \frac{R}{32} \cdot \frac{T_k}{p_k}$	Q_0	J_0	ψ_0
Methylbutyrat	102°	111,0	126,9	340,0	40,5	78900	70,5	0,365
Methyl-i-butyrat . . .	92°	112,0	126,8	338,9	40,0	79160	72,0	0,357
	Δ	— 1,0	+ 0,1	+ 1,1	+ 0,5	— 260	— 1,5	
Äthylbutyrat	121°	129,1	150,7	420,7	46,9	89500	82,2	0,364
Äthyl-i-butyrat	110°	130,4	151,2	420,7	46,0	91400	84,4	0,353
	Δ	— 1,3	— 0,5	0,0	+ 0,9	— 1900	— 2,2	

Tabelle VI.

Substanz	Sp.	V_0	V_S	V_k	$\Phi = \frac{R}{32} \cdot \frac{T_k}{p_k}$	Q_0	J_0	ψ_0
Äthylenchlorid . . . . $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$	84°	77,3	85,3	236,2	26,6	68100	50,7	0,344
Äthylidenchlorid . . . $CH_3 \cdot CHCl_2$	58°	82,2	88,2	256,2	26,2	64100	56,0	0,319
	Δ	— 4,9	— 2,9	0,0	+ 0,4	+ 4000	— 5,3	
Chloräthylenchlorid . $CH_2Cl \cdot CHCl_2$	114°	90,0	102,7			82946		
Chloräthylidenchlorid $CH_3 \cdot CCl_3$	74°	97,5	108,0			67200		
	Δ	— 7,5	— 5,3			+ 15746		

V. Kettenisomerie bei Estern.

Auch an den Q_0-Werten der Tabelle V müssen wir auf Grund der Gesetzmäßigkeiten, die sich bisher ergeben haben, Kritik üben. Sie sind nach den Beobachtungen von Meyer und Schumann berechnet. In beiden Fällen weist der verzweigte Körper entgegen allem bisher bekannten, den größeren Q-Wert auf. Da nun bei beiden Isomeriepaaren die Φ-Werte, die nach unsern bisherigen Erfahrungen mit den Q_0-Werten parallel gehen, sich regelrecht verhalten, und dasselbe für die Rubriken V_0 und V_S gilt, so ist die Annahme wohl begründet, daß es sich bei den Q_0-Werten um fehlerhafte Daten handeln muß. Dasselbe gilt übrigens für die von denselben Autoren bestimmten Q_0-Werte der Buttersäure und Isobuttersäure, denen die regelrecht sich verhaltenden Werte Winkelmanns gegenüberstehen. Eine Nachprüfung der bemängelten Daten mit sicherlich absolut reinen Substanzen und einer vollkommeneren Methodik, als sie L. Meyer und seinen Schülern zu Gebote stand, wäre sehr wünschenswert. Auf die Wiedergabe der Daten der beiden Säuren wird verzichtet, da hier Φ-Werte zum Vergleich nicht vorliegen und diese Körper im übrigen nichts Besonderes bieten.

Endlich ist noch darauf hinzuweisen, daß wieder, wie bei den Kohlenwasserstoffen der Tabelle I die extrapolatorisch von Young bestimmten V_k-Werte der Methylbutyrate vorschriftsmäßig mit den Φ-Werten parallel gehen, während dies bei den von Nadejdine direkt ermittelten V_k-Werten der Äthylbutyrate nicht der Fall ist.

VI. Die Wirkung der Chlorhäufung.

Einige besonders lehrreiche Beispiele bringt endlich die Tabelle VI. Die Φ- und V_k-Werte stammen von Nadejdine, die Q_0-Werte von Steudel. Die Tabelle zeigt, daß sich die Chlorhäufung in ihrer Wirkung auf das molekulare Eigenvolum ebenso äußert, wie die Methylhäufung. Das Verhalten sämtlicher Rubriken kann als typisch bezeichnet werden. Wie wir es schon bei den Äthylbutyraten der Tabelle V sahen, weisen auch hier wieder die von Nadejdine direkt ermittelten V_k-Werte nicht das von der Theorie verlangte mit der Größe Φ gleichsinnige Verhalten auf. Immerhin geben auch hier die kritischen Volumina das Verhalten der Eigenvolumina besser wieder, als die Siedepunktsvolumina. Der Vergleich der Nadejdineschen kritischen Volumina mit denen von Young — Tabelle I und Methylbutyrat der Tabelle V — nötigen uns zu dem Schluß, daß die extra-

polatorisch bestimmten V_k-Werte als die verläßlicheren anzusehen sind.

VII. Häufung von Kohlenwasserstoffradikalen am Stickstoff.

Über die N-haltigen Körper möchte ich mich hier ganz kurz fassen, da an dem sehr spärlichen, für unsere Zwecke verwertbaren Material vorerst keine Regelmäßigkeiten zu erkennen sind. Es liegen zu einem Vergleich die folgenden drei Paare von Isomeren vor: Dimethylamin-Äthylamin, Trimethylamin-Propylamin und Dipropylamin-Triäthylamin. Wie aus den ersten beiden Isomeriefällen zu entnehmen ist, scheint Methylhäufung am Stickstoff auf das Eigenvolum gerade entgegengesetzt zu wirken, wie am Kohlenstoff, denn Dimethylamin und Trimethylamin weisen gegenüber ihrem Isomer den größeren Φ-Wert auf. Die Φ-Werte des letztgenannten Isomeriefalles sind gleich. Die kritischen Daten sind von Vincent und Chappuis[1]) bestimmt. Dem höheren Siedepunkt entspricht das kleinere Intermolekularvolum.

VIII. Einige aromatische Kohlenwasserstoffe.

Für 6 Körper liegen Bestimmungen der kritischen Daten von Altschul[2]) vor: für die drei Xylole, das n- und i-Propylenzol und das Mesitylen. Der Mitteilung werte Ergebnisse hat die Vergleichung nicht ergeben.

Besprechung der Ergebnisse.

Aus dem in dieser und der ersten Mitteilung zusammengestellten Material scheint mir deutlich hervorzugehen: zunächst, daß überhaupt die nach van der Waals und nach Clausius-Maxwell berechneten molekularen Eigenvolumina Größen sind, die eine streng gesetzmäßige Abhängigkeit von der Konstitution des Moleküls erkennen lassen; sodann, daß sich diese Abhängigkeit bei beiden Größen in gleichem Sinne äußert. Daß dieses letztere Verhalten durchaus keine Selbstverständlichkeit ist, zeigt z. B. eine Bemerkung von Nernst (Theoret. Chemie, 8—10. Auflage, S. 384, 1921).

Das kritische Volum schließt sich den beiden Größen, wie dies auch der Theorie nach zu erwarten ist, im großen ganzen an, vor allem, wenn die Ermittelung der kritischen Dichte nach dem Extrapolationsverfahren vorgenommen wird.

Als eine Regel von anscheinend ziemlich ausgedehntem Geltungsbereich hat sich ergeben, daß in zahlreichen Fällen das durch die Φ- und die Q_0-Werte gemessene Eigenvolum und das auf konstante Temperatur bezogene Intermolekularvolum in ihrer Abhängigkeit von der Konstitution des Moleküls ein genau entgegengesetztes Verhalten aufweisen. Da in den meisten Fällen Gesamtvolum und Intermolekularvolum parallel gehen, so müssen also auch Eigenvolum und Gesamtvolum im großen ganzen inversen Gesetzmäßigkeiten folgen. Auf den Versuch einer Deutung dieses Befundes komme ich noch zu sprechen.

Vorerst möchte ich darauf hinweisen, daß durch diese Beziehungen das Verhalten der Siedepunktsvolumina, wie mir scheint, eine wesentliche Klärung erfährt: Das Siedepunktsvolum hatte sich ja in den Händen Kopps als eine zur Herausarbeitung additiver Gesetzmäßigkeiten besonders geeignete Größe bewährt. Bei den Versuchen, gesetzmäßige Beziehungen zur Konstitution aufzufinden, hat dagegen gerade das Siedepunktsvolum fast vollständig versagt. Es ist in diesem Punkte, wie man besonders aus den Untersuchungen Kauffmanns entnehmen kann, dem auf konstante Temperatur bezogenen Gesamtvolum weit unterlegen. Wir verstehen jetzt ohne weiteres, warum das so sein muß: das Siedepunktsvolum nimmt eine mittlere Stellung ein zwischen dem molekularen Gesamtvolum einerseits und dem kritischen Volum und damit auch der Größe Φ andererseits. Es steht somit zwischen zwei in konstitutiver Hinsicht inverse Abhängigkeit aufweisenden Volumgrößen. Daher müssen bei einem Vergleich der Siedepunktsvolumina die individuellen Volumunterschiede der Substanzen mehr oder minder stark verwischt erscheinen; diese werden also bei den Siedepunkten sozusagen in entdifferenziertem Zustande miteinander verglichen. Gerade dieser seiner Mittelstellung verdankt das Siedepunktsvolum sicherlich seine besondere Eignung für additive Zwecke, denn additives Verhalten und Empfindlichkeit gegen konstitutive Einflüsse sind zwei Eigenschaften, die einander bis zu einem gewissen Grade ausschließen. Wir können deshalb heute sagen, das es grundsätzlich verfehlt ist, bei den Siedepunktsvolumina überhaupt nach einer Wiedergabe feinerer konstitutiver Eigenheiten zu suchen. Daß die Siedepunktsvolumina auch heute noch wegen ihrer ausgeprägten Additivität für molekulartheoretische Untersuchungen mit Vorteil herangezogen werden können, zeigen z. B. die Arbeiten von R. Lorenz[1]).

1) Vincent u. Chappuis, Journ. phys. (2) 5, 58, 1886.

2) Altschul, Zeitschr. f. phys. Chem. 11, 577, 1893.

1) R. Lorenz u. I. Posen, Zeitschr. f. a. Chem. 94, 266, 1916.

Die Molekularrefraktion zeigt in keinem der untersuchten Fälle ein Parallelgehen mit den aus der kinetischen Gastheorie für das molekulare Eigenvolum errechneten Daten. Sie ist überhaupt weit weniger empfindlich gegen konstitutive Einflüsse, als diese und scheint bisweilen eher dazu zu neigen, sich dem Verhalten des molekularen Gesamtvolums anzuschließen. Es muß in diesem Zusammenhange jedoch darauf hingewiesen werden, daß auch in ganz ausgesprochenem Maße das Gegenteil der Fall sein kann: ich denke an die Konjugationsisomerie. Von zwei Isomeren mit je zwei Doppelbildungen, deren eines diese in konjugierter Stellung, deren anderes sie in isolierter Stellung enthält, weist nämlich das Isomer mit Konjugation das kleinere Gesamtvolum, jedoch bekanntlich die größere Molekularrefraktion auf. Dieser Fall würde sich also ganz unserer Regel vom inversen Verhalten des Eigenvolum und des Gesamtvolums, bzw. des Intermolekularvolums einordnen. Es wäre sehr interessant zu untersuchen, ob sich in diesen Fällen die Aussagen der Molekularrefraktion durch die von der kinetischen Gastheorie für das Eigenvolum gelieferten Daten bestätigen würden. Einen lehrreichen Fall dieser Art, bei dem sich auch die Lage der Siedepunkte unsern Regeln fügen würde, gebe ich hier tabellarisch wieder.

Tabelle VII.

Substanz	Sp.	V_{20}	$\mathfrak{M}_D$
Diallyl . . . . . $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$	59°	119,2	28,98
Hexadien 2,4 . . . . . $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH_3$	81°	114,2	30,47

Die nach W. Thomson aus Gesamtvolum, Oberflächenspannung und Verdampfungswärme berechneten Molekülduchmesser zeigen, wenigstens wenn man mit W. Herz die in der Gleichung enthaltenen Daten auf die Siedepunkte bezieht, in den wenigen zur Untersuchung zur Verfügung stehenden Fällen ebensowenig ein Parallelgehen mit den Volumdaten der kinetischen Gastheorie, wie die Molekularrefraktion.

Wir kommen jetzt zur Wertung der verschiedenen hier erörterten Methoden zur Berechnung molekularer Eigenvolumina für die Zwecke der Konstitutionsforschung. Es scheint mir die Bedeutung der von der kinetischen Gastheorie gelieferten Daten — Φ, Q_0 und V_k — sowie bei richtiger Art der Schlußfolgerung in gewissen Fällen auch der Siedepunktsvolumina dadurch erwiesen zu sein, daß sich die von Kauffmann aufgezeigten, bisher wohl unverständlichen Ausnahmen von den für das molekulare Gesamtvolum geltenden stöchiometrischen Gesetzen mit Berücksichtigung dieser Eigenvolumina haben erklären lassen. Die Stöchiometrie der intermolekularen Kräfte, als deren Ausdruck die Siedepunkte anzusehen sind, läßt sich mit der Stöchiometrie der Volumbeziehungen in widerspruchsfreier Weise theoretisch verknüpfen auf Grund der von uns angewandten Betrachtungsweise, daß nicht das Gesamtvolum, sondern das mittels der Φ-Werte berechnete Intermolekularvolum die richtige Vergleichsgröße vorstellt. Die Kauffmannsche das Gesamtvolum betreffende Eurogenieregel sowie die Gesamtvolum-Siedepunktsregel können also als spezielle Fälle allgemeinerer und einfacherer für das Intermolekularvolum gültiger Regeln angesehen werden. Die Molekularrefraktion und die hier verwendeten Thomsonschen Moleküldurchmesser vermögen zweifellos nicht dasselbe zu leisten, ohne daß auf das „warum" hier näher eingegangen werden soll.

Ich möchte nur noch kurz aus den hier entwickelten Anschauungen einige spezielle Folgerungen ableiten, die der experimentellen Prüfung zugänglich sind: Wir hatten in zahlreichen Fällen gesehen, daß Methylhäufung an einem C-Atom das Eigenvolum verkleinert. Wir wissen aber noch nicht, wie sich die Kettenverzweigung ohne Methylhäufung auf das Eigenvolum auswirkt. Bezüglich der Wirkung auf die Siedepunkte besteht ja — im Gegensatz zu der Wirkung auf die Gesamtvolumina — zwischen der Aufgabelung in Methyle und der in andere Radikale dem Sinne nach kein Unterschied: beide Arten der Verzweigung erniedrigen den Siedepunkt. Bei dem Isomeriefall: i-Amylalkohol—tert. Amylalkohol (Dimethyläthylkarbinol) sahen wir nun, daß der letztere Körper kleineres Eigenvolum besitzt, obwohl er keine dichtere Metylhäufung aufweist, wohl aber sich stärker verzweigt, als der i-Amylalkohol. Schon dieser Befund könnte auf den Gedanken bringen, daß vielleicht jede Verzweigung der Kette eine Verkleinerung des Eigenvolums bewirke. Hierfür spricht nun ganz unbedingt der folgende Fall, dessen Daten ich dem Kauffmannschen Buche entnehme:

Tabelle VIII.

Substanz	Sp.	V_{15}
n-Oktan	125°	161,7
3-Äthylhexan . . . . . $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ CH_2 CH_3	119°	159,3

Trotz niedrigeren Siedepunktes findet sich beim 3-Äthylhexan, einem Körper, der keine Methylhäufung aufweist, niedrigeres Gesamtvolum, als beim unverzweigten Oktan. Daher muß das Äthylhexan ein wesentlich kleineres Eigenvolum aufweisen, als sein Isomer, da es sonst mit der Forderung in Konflikt kommen würde, daß dem niedrigeren Siedepunkte ein größeres Intermolekularvolum entsprechen muß. Ich möchte daher vermuten, daß, ebenso wie die Siedepunkte durch jede Verzweigung der Kette erniedrigt werden, auch das Eigenvolum durch jede Verzweigung der Kette eine Verkleinerung erfährt. Wie schon weiter oben möchte ich auch an Hand dieses Falles darauf hinweisen, daß die für das Eigenvolum und das Intermolekularvolum geltenden stöchiometrischen Gesetze wesentlich einfachere sind, als die von dem molekularen Gesamtvolum befolgten. Dies ist nicht verwunderlich, da wir jetzt wissen, daß das Gesamtvolum als die Summe zweier inverse Konstitutionsabhängigkeit aufweisenden Summanden aufgefaßt werden muß.

Endlich kann man sich die Frage vorlegen, warum denn einer Verkleinerung des Eigenvolums so häufig eine Vergrößerung des Intermolekularvolums entspricht. Dies läßt sich vielleicht am besten unter der Annahme verstehen, daß sowohl die intramolekulare wie die intermolekulare Bindung in gleicher Weise durch elektrostatische Kräfte besorgt wird, wie dies z. B. I. Stark schon 1915 in Band III seiner „Prinzipien der Atomdynamik" erörterte. Bei einem kleineren Isomer müßte man einen stärker gedrängten Verlauf der Kraftlinien innerhalb des Moleküls und demgemäß nur eine geringere Streuung derselben außerhalb des Moleküls annehmen, als bei dem größeren Isomer. Dies ergibt: kleinere intermolekulare Kräfte, vergrößertes Intermolekularvolum, niederen Siedepunkt, geringere Oberflächenspannung und größere Kompressibilität.

Zusammenfassung.

Zu Untersuchungen über die Abhängigkeit des molekularen Eigenvolums von der Struktur des organischen Moleküls wurden die folgenden Größen herangezogen:

1. Das molekulare Siedepunktsvolum.
2. Das molekulare Eigenvolum der van der Waalsschen Theorie: $\Phi = \frac{R}{32} \cdot \frac{T_k}{p_k}$.
3. Das kritische Molekularvolum.
4. Die nach Clausius-Maxwell aus der inneren Reibung im Dampfzustande zu errechnenden Molekülquerschnitte.
5. Nach den Winkelmannschen Diffusionsbeobachtungen an Dämpfen berechnete Molekülquerschnitte.
6. Die Molekularrefraktion.
7. Nach W. Thomson aus Molekularvolum, Oberflächenspannung und Verdampfungswärme zu berechnende Moleküldurchmesser.

Aus dem Eigenvolum berechnet sich in Verbindung mit dem auf konstante Temperatur bezogenen molekularen Gesamtvolum V das Intermolekularvolum $J = V - \Phi$ und die Raumerfüllungszahl $\psi = \frac{\Phi}{V}$.

Das Intermolekularvolum wird in Beziehung gesetzt zu den intermolekularen Kräften, die bei Isomeren an der Höhe der Siedepunkte gemessen werden können. Es wurden folgende allgemeinere Feststellungen gemacht:

Das van der Waalssche Eigenvolum und die Clausius-Maxwellschen Eigenvolumina weisen dieselbe Abhängigkeit von der Konstitution des Moleküls auf. Ihnen schließt sich unter Umständen das kritische Volum und in gewissen Fällen auch das Siedepunktsvolum an.

Molekularrefraktion und die Thomsonschen Moleküldurchmesser sind für die weiteren Zwecke der Untersuchung ungeeignet.

Molekulares Eigenvolum und Intermolekularvolum weisen in den meisten Fällen entgegengesetzte Konstitutionsabhängigkeit auf. Einer Siedepunktserhöhung entspricht stets eine Erniedrigung des Intermolekularvolums, auch in solchen Fällen, in denen das molekulare Gesamtvolum bei Siedepunktserhöhung eine Vergrößerung erfährt. Das Intermolekularvolum folgt also denselben einfachen Gesetzen wie die Siedepunkte. Das molekulare Gesamtvolum dagegen weist als komplexe Größe eine wesentlich kompliziertere Konstitutionsabhängigkeit auf. Auch das molekulare Eigenvolum scheint einfache stöchiometrische Gesetze zu befolgen.

Des weiteren ergab die Untersuchung die folgenden Einzelheiten:

a) Die Säuren haben größeres Eigenvolum und größere Raumerfüllungszahl als die isomeren Ester, sie haben kleineres Intermolekularvolum und kleineres Gesamtvolum als diese.

b) Das gleiche scheint in formaler Analogie auch für die Isomerie Alkohol-Äther zu gelten.

c) Jede Verzweigung der Kohlenwasserstoffkette scheint das Eigenvolum und die Raumerfüllungszahl zu verkleinern, das Intermolekularvolum zu vergrößern.

d) Chlorhäufung an einem C-Atom verkleinert Eigenvolum und Raumerfüllungszahl, vergrößert Intermolekularvolum und Gesamtvolum.

Würzburg, Physiolog. Institut der Universität.

(Eingegangen 26. November 1924.)

Über die physikalische Definition der bunten Körperfarben.

Von Tadeusz Oryng.

Seit der Aufstellung der neuen Farbenlehre durch Wilhelm Ostwald[1]) wurde diese wiederholt in Angriff genommen. Am schärfsten wurde sie durch K. W. F. Kohlrausch[2]) bekämpft, der einige wichtige Argumente gegen die Ostwaldsche Theorie vorbrachte. Wilhelm Ostwald selbst nahm an der Diskussion nicht teil. Seine Theorie vertrat O. Meißner[3]). Da die Einwände Kohlrauschs nicht zurückgewiesen wurden, so schien es, wohl mit Unrecht, als ob die von Kohlrausch vertretenen Ansichten denjenigen von Ostwald überlegen wären. Darum bedarf die Angelegenheit einer erneuten Auseinandersetzung.

Die Ostwaldsche Leistung besteht vorerst in der richtigen Erkenntnis, daß Farbton, Weiß- und Schwarzgehalt drei für die eindeutige Beschreibung jeder Körperfarbe maßgebende Farbenelemente sind. Natürlich ist es Geschmacksache, wenn man anstatt dieser drei Elemente andere annimmt, z. B. den Farbton, die Reinheit und die Helligkeit. Nur muß dann verlangt werden, daß der Begriff „Helligkeit" physikalisch eindeutig und in Übereinstimmung mit der Erfahrung bestimmt wird. Demzufolge sind die gegen die Ostwaldsche Wahl von Grundbestandteilen der Farbe, die gemessen werden sollen, erhobenen Einwände prinzipiell belanglos. Die Entscheidung kann nur im Sinne des Prinzips der Ökonomie des Denkens geliefert werden. Indem man berücksichtigt, daß die physikalische Definition der Helligkeitsgleichheit bisher noch nicht geklärt ist, insbesondere wegen der Unsicherheit[4]) der polychromen Photometrie, indem man ferner erwägt, daß das Gesetz der Additivität der heterochromen Helligkeit noch nicht sichergestellt ist, so scheint das Urteil eher zugunsten der Ostwaldschen Grundelemente fallen zu müssen.

Zur Bestimmung der genannten Farbenbestandteile hat Ostwald experimentelle Methoden ausgearbeitet, die ihm ermöglicht haben, die Farbe als Gegenstand einer physikalischen Messung zu behandeln.

Das Prinzip der inneren Symmetrie, durch das Gegenfarbengesetz kontrolliert, führte zur dem Farbton nach einwandfreien Feststellung des Ortes jeder bunten Farbe auf dem Farbenkreise. Die Zugehörigkeit aber eines Aufstriches zu einem bestimmten wertgleichen Kreise geschah nur auf Grund eines individuellen Urteils über die psychologisch gleiche Reinheit. Es gehören nämlich zu einem und demselben wertgleichen Kreise des Ostwaldschen Farbkörpers Aufstriche von verschiedenem Schwarz- und Weißgehalte, also — von verschiedener physikalischer Reinheit, obwohl die Farben den Eindruck gleicher Reinheit hervorrufen. Dies veranlaßte Ostwald, einen gewissen Schwarzgehalt der bunten Farbe als einen zu ihr gehörenden natürlichen Bestandteil aufzufassen und ihn demnach in die Definition des Farbzeichens aufzunehmen.

Trotz der Behauptung Ostwalds, daß der natürliche Schwarzgehalt der Farben in allen sogenannten kalten Farben gleich ist, zeigen die auf Grund der Messungen von O. Meißner[1]) in Fig. 1 gezeichneten Kurven das Gegenteil.

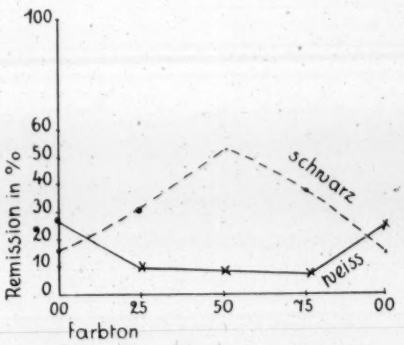


Fig. 1.

Indem weiter der Unterschied an physikalischer Reinheit der Aufstriche in allen wertgleichen Kreisen ein anderer ist, und zwar desto kleiner, je weißlicher und je schwärzlicher die Farbproben sind, und indem bisher kein Gesetz bekannt geworden ist, das diese Unterschiede regelt, so müssen die von Ostwald als Definitionen benutzten Kennzahlen (*pa*, *na* usw.) nur als vorläufige, zur Übersicht der Körperfarben dienende Orientierungsmittel

1) Diese Zeitschr. **17**, 322 u. 352, 1916.
2) Diese Zeitschr. **21**, 396, 423 u. 473, 1920.
3) Diese Zeitschr. **21**, 159, 1920 u. **22**, 268 u. 641, 1921.
4) Vgl. die diesbezüglichen Erörterungen von J. v. Kries in Zeitschr. f. techn. Physik **5**, 327, 1924. Auch die Exnersche Methode der kleinen Stufen schafft die bei der Helligkeitsvergleichung ungleichfarbiger Gegenstände obwaltende Unsicherheit nicht weg: ein beträchtlicher Fehler beim Vergleich von zwei stark differierenden farbigen Flächen wird durch mehrere kleinere an äußerst wenig differierenden ersetzt.

1) Diese Zeitschr. **21**, 159, 1920.

gelten. Der Charakter einer absoluten physikalischen Definition muß den genannten Kennzahlen noch deswegen abgesprochen werden, da die Bestimmungen von Weiß- und Schwarzgehalten selbst (s. u.) zu schwerem Bedenken Anlaß geben.

Es ist wohl allgemein anerkannt, daß für die eindeutige Beschreibung einer Farbe deren Remissionskurve (Schluckzug) maßgebend ist. Es ist aber von vornherein nicht ausgeschlossen, daß der vollständige Verlauf dieser Kurven solchen Gesetzmäßigkeiten obliegt, daß zur eindeutigen Bestimmung einer Körperfarbe die Beobachtungen nur an einigen ausgezeichneten Punkten (Gebieten) des Schluckzugs genügen könnten, ohne daß man auf den übrigen Verlauf der Kurve zu achten brauchte. Ostwald setzt einen solchen gesetzmäßigen Verlauf voraus. Nach ihm zerfällt der Schluckzug in zwei mehr oder weniger scharf getrennte, zwischen zwei Gegenfarben liegende Gebiete (Farbenhalbe): dasjenige der großen und dasjenige der kleinen Schluckung; in jedem Gebiete läuft der Zug der Wellenlängeachse parallel (siehe Fig. 2).

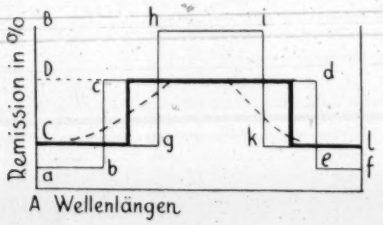


Fig. 2.

[Die starke voll ausgezogene Linie in der Figur stellt diese Verhältnisse idealisiert dar. Die Höhe *AB* bedeutet dort die ganze Lichtmenge.]

Es ist ohne weiteres klar, daß bei solchen Verhältnissen die Messungen an irgendwelchen Stellen der beiden Gebiete völlige Auskunft über den übrigen Verlauf des Schluckzugs geben. So genügt also, daß die bunte Fläche einerseits im Lichte ihrer Eigenfarbe und andererseits im Lichte ihrer Gegenfarbe untersucht wird (z. B. mit Hilfe von Lichtfiltern). Wäre die Farbe des Aufstriches ganz rein, so müßte er, in der Eigenfarbe (Paßfilter) beobachtet, ebenso hell erscheinen wie eine ideale weiße Fläche, und in der Gegenfarbe (Sperrfilter) — wie eine vollkommen schwarze Fläche. Da aber vollkommen reine Aufstriche nicht herstellbar sind, so erscheint der Aufstrich seines Schwarzgehalts wegen im Paßfilter weniger hell als eine gleichzeitig beobachtete ideale weiße Fläche, und wegen seines Weißgehalts sieht er im Sperrfilter nicht so dunkel aus wie eine ebenfalls gleichzeitig beobachtete vollkommen dunkle Fläche. Man kann aber solche grauen Flächen herausfinden, welche — die eine im Paßfilter, die andere im Sperrfilter betrachtet — ebenso hell erscheinen wie die untersuchte bunte Fläche. Danach berechnet man ihren schwarzen (Ordin. *BD*) und weißen (Ordin. *AC*) Anteil, ohne den übrigen Verlauf des Schluckzugs zu beachten.

Nun aber gilt die erwähnte Form des Schluckzugs nur für den idealen Fall eines vollkommen reinen, praktisch nicht darstellbaren Aufstriches. Aus zahlreichen spektrophotometrischen Untersuchungen folgt, daß der wahre Verlauf der Lichtschluckung durch eine Kurve mit einem Minimum und einem Maximum wiedergegeben wird (in Fig. 2 die gestrichelt gezogene Kurve). Es liegt bis jetzt kein Beweis, noch ein Versuch des Beweises vor, daß unsere Farbempfindung lediglich durch die Gebiete der maximalen und minimalen Schluckung bestimmt wird. Solange aber dies nicht festgestellt ist, muß den Ostwaldschen Messungen, in bezug auf den schwarzen und weißen Anteil der farbigen Pigmente, ihr objektiver Charakter in Abrede gestellt werden.

Auf Grund der spektrophotometrischen Untersuchungen verschiedener Beobachter scheint jedoch die Möglichkeit eines solchen Beweises nicht aussichtslos. Es ist doch wohl denkbar, daß die größte und die kleinste gleichzeitige Erregung auf die Qualität unserer Farbempfindung ausschlaggebend ist. Wenn es auch nicht der Fall wäre, so wird hier die Untersuchung der Abhängigkeit der Schluckzüge von der chemischen Konstitution der chromophoren Gruppen der Pigmente, im Anschluß an unsere gegenwärtigen Kenntnisse vom Atombau, eine Klärung bringen.

In seiner Farbenlehre [1]) vertritt Ostwald Ansichten, die, falls sie richtig sind, zur völligen Verwerfung seiner oben erwähnten Weiß- und Schwarzmessungen führen müssen. Er sagt nämlich, daß solche bunten Farben bestehen, die trotz verschiedener Zusammensetzung bezüglich der Lichtarten oder Wellenlängen gleiches Aussehen haben. Ostwald nennt solche Farben metamere Farben. Die Farben sind metamer, nicht weil ihr Unterschied unterhalb der Unterscheidungsschwelle liege,

1) Wilhelm Ostwald, Die Farbenlehre, II, 237 u. ff.

sondern infolge eines vorausgesetzten Satzes von der gegenseitigen Vertretung flächengleicher Stücke. So müssen die Aufstriche, deren Schluckverhältnisse in Fig. 2 durch Züge *abcdef* und *Cghikl* dargestellt sind, das gleiche Aussehen haben wie ein Aufstrich, dessen Schluckzug die starke ausgezogene Linie in der Figur ist. Bei Betrachtung dieser drei Züge wird es sofort klar, daß die Existenz von metameren Farben für die Ostwaldschen Messungen an ausgezeichneten Gebieten verhängnisvoll wird [1].

1) Eine Klassifizierung des auf Grund spektralphotometrischer Beobachtungen gewonnenen Zahlenmaterials mit Hilfe der bekannten Grunderregungskurven (blau, grün, rot), wie es z. B. K. W. F. Kohlrausch (diese Zeitschr. **21**, 402, 1920) vornimmt, ist noch ungeeigneter für eine eindeutige Beschreibung der bunten Farben, weil die Grunderregungskurven selbst immer noch unbestimmt sind und mit dem Auge der Versuchsperson variieren.

Warschau, den 29. November 1924.

(Eingegangen 14. Dezember 1924.)

Über Systeme, die auf atmosphärische Störungen anders ansprechen als auf Radioschwingungen.

Von Georg Stetter.

Herr J. Zenneck [1]) hat Untersuchungen über Schwingungskreise, deren Spule einen Eisenkern enthält, in Aussicht gestellt, die der Trennung atmosphärischer Störungen von den zu empfangenden Wellen dienen könnten. Hierzu möchte ich Versuche mitteilen, die ich im Jahre 1917 im Felde, naturgemäß nur mit ganz einfachen Mitteln, angestellt habe.

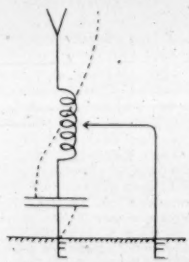


Fig. 1.

Ich benützte, ähnlich der Marconischen Atmosphärenschaltung (Fig. 1), eine Ableitung zur Erde, die jedoch nicht an den Spannungsknoten der Empfängerspule, sondern direkt an die Antennenzuführung gelegt wird. Denn erstens ändert sich die Lage des Spannungsnullpunktes mit der Wellenlänge, weshalb derlei Experimente sehr umständlich und überhaupt nur bei Empfängern offener Bauart möglich sind; zweitens verhindert jene Schaltung zwar das Abfließen der Wellenenergie in die Zweigleitung, aber nur wenig das Eindringen der atmosphärischen Störung in den Empfänger.

Die Ableitung zur Erde muß nun folgenden Forderungen entsprechen: kleiner Widerstand für Störungsströme, großer Widerstand für Telegraphierströme; der Empfangskreis muß wo möglich die umgekehrten Eigenschaften haben, damit die Verzweigung ihren Zweck erfüllt.

Der Ohmsche Widerstand eines guten Empfängers ist von vornherein klein, der induktive Widerstand wird im Resonanzfalle Null. In die Zweigleitung schaltet man nun als Querwiderstand eine Spule, deren Selbstinduktionskoeffizient nicht groß zu sein braucht; da aber zufällig eintretende Resonanz, sei es der Zweigleitung oder des Systems als ganzen, den Erfolg beeinträchtigen könnte, muß für eine beschränkte Variation Sorge getragen werden (Fig. 2).

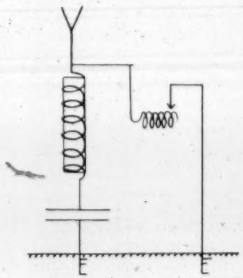


Fig. 2.

Man kann nun auch den Ohmschen Widerstand dieser Spule, und zwar nur für Hochfrequenz, erheblich vergrößern, wenn man unter Bedachtnahme auf die Hautwirkung einen guten Leiter mit schlecht leitendem Überzug, z. B. verzinnten Kupferdraht, als Material benützt. Für den von mir verwendeten stark verzinnten Kupferdraht von 2 mm Durchmesser läßt sich ausrechnen, daß der Ohmsche Widerstand für die üblichen Frequenzen kleiner Stationen etwa 100 mal so groß ist als für Gleichstrom oder niederfrequenten Wechselstrom. Dieses Verhältnis ändert sich durch Aufwickeln des Drahtes zu einer Spule nur wenig und auch die Verringerung der Selbstinduktion durch die Verzinnung fällt nicht ins Gewicht.

1) J. Zenneck, diese Zeitschr. **25**, 441, 1924.

Der induktive Widerstand des Empfangskreises für Störinduktionen wird zwar von vornherein höher sein als der der Ableitungsspule[1]); die Wirkung kann jedoch besonders für starke Stöße, wie wir sehen werden, durch Einführung eines Eisenkerns sehr verbessert werden. Ich konnte wegen des ununterbrochenen Betriebes den Einbau nicht vornehmen und mußte mir mit Vorschaltung einer Spule mit Eisenkern helfen.

Wie verhält sich nun die ganze Anordnung gegenüber den gewollten und den unerwünschten Einflüssen? Die hochfrequente Schwingung wird, da der induktive und wegen des Skineffektes auch der Ohmsche Widerstand der Ableitung für sie hoch ist, praktisch nur durch den Empfänger gehen. Der Eisenkern wird hier nicht viel stören, weil die in Rechnung zu ziehende Permeabilität wegen der kleinen Amplitude, der hohen Frequenz der Schwingung und der elektrodynamischen Schirmwirkung des massiven Kerns sehr klein und nahe konstant ist; eine gewisse Erhöhung der Dämpfung durch Wirbelstromverluste muß man freilich in Kauf nehmen. Was die atmosphärischen Störungen betrifft, so werden langsame Entladungen durch statische Aufladung der Antenne ihren Weg, besonders wenn ein Verkürzungskondensator vorhanden ist, durch den kleinen Widerstand der Zweigleitung zur Erde nehmen, ohne irgendwie bemerkbar zu werden. Aber auch die gewöhnlichen, durch atmosphärische Entladungen hervorgerufenen langsamen Induktionsstöße werden wegen der Verteilung der Widerstände die Zweigleitung vorziehen, zumal mit der größeren Stromstärke die Drosselwirkung der Eisenspule rasch anwächst. Und dieser Vorteil bleibt uns auch noch für den unangenehmsten Fall, daß wir es nämlich mit Stößen sehr steiler Wellenstirn zu tun haben, die natürlich in bezug auf Skineffekt und Eiseninduktion sich genau so wie die hochfrequente Schwingung verhalten.

Der Versuch zeigte denn auch, daß mit der Anordnung eine wesentliche Verminderung der Störungen erreicht wird. Es konnten bei herannahendem Gewitter noch Telegramme aufgenommen werden zu einem Zeitpunkt, wo bei zufälligem Öffnen der Erdleitung schon ca. 10 cm lange Funken übersprangen. Eine wirkliche Störbefreiung kann mit der Methode, die gewiß noch verbesserungsfähig wäre, wohl kaum erzielt werden. Die Hauptschwierigkeit liegt eben darin, daß die Erscheinungen, die wir unter dem Namen „Atmosphäre" zusammenfassen, in Wirklichkeit komplizierte Vorgänge sehr verschiedener Natur sind.

Wien, II. Physikal. Institut d. Universität, November 1924.

(Eingegangen 6. Dezember 1924.)

1) Ev. kann man auf die Selbstinduktion in der Ableitung überhaupt verzichten, wenn man den „Hautwiderstand" genügend groß macht.

BESPRECHUNGEN.

C. Bischof, Die feuerfesten Tone und Rohstoffe, sowie deren Verwendung in der Industrie feuerfester Erzeugnisse. Neu verfaßt und bearbeitet von Ing.-Chemiker K. Jakob und Dr. E. Weber. Vierte Auflage. gr. 8°. 266 S., 115 Abb. Leipzig, Johann Ambrosius Barth. 1923. Brosch. M. 9.—, geb. M. 10.50.

Die steigende Verbreitung der Anwendung hoher Temperaturen nötigt auch den Physiker oft, sich mit der Natur und der Verwendung feuerfester und hochfeuerfester Stoffe vertraut zu machen. Wenn auch das vorliegende Buch in der Hauptsache für den Keramiker geschrieben ist, so kann es doch auch für den aufmerksamen Leser physikalischer Seite eine Fundgrube für anders nicht erreichbare Rezepte und Methoden bilden, die das so überaus schwierige Experimentieren bei hohen Temperaturen erleichtern helfen. Dafür muß der physikalische Leser eine ihn weniger interessierende Hälfte — die industrielle Verarbeitung der feuerfesten Massen — in Kauf nehmen.

A. Goetz.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Berlin Dr. Simon für Physik, an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich Dr. Erich Hückel für Physik.

Ernannt: Der ord. Professor der Mathematik an der Deutschen Technischen Hochschule Brünn Dr. Lothar Schrutka Edler von Rechtenstamm in gleicher Eigenschaft an der Technischen Hochschule Wien, Professor Angelo Contardi zum Professor der technischen Chemie an der Ingenieurschule zu Padua, Professor Ottavio Borello zum Professor der Chemie am Technischen Institut in Cueno, Professor Massimo Fenoglio zum Professor der Chemie am Technischen Institut zu Pinerolo, der Professor der Physik an der Technischen Hochschule in Göteborg Chalmers zum ord. Professor für Physik an der Universität Lund, Dr. I. Reilly zum Professor der Chemie am University College Cork (Irland).

Gestorben: Der a. o. Professor für anorganische Chemie an der Universität München Dr. Walter Dieckmann, der Professor emeritus der Chemie an der Yale Universität in New Haven Horace L. Wells, der Professor der Chemie an der Universität Petersburg Dr. Schrawinski (durch Ermordung).

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

MAX KOHL A.-G.

Physikalische Apparate

Mechanisch-Technische Lehrmodelle
Gaserzeugungs-Apparate
Spektrometer ✳ Stimmgabeln
Oelluftpumpen ✳ Funkeninduktoren
Gleitwiderstände ✳ Projektionsapparate
Experimentier-Schalttafeln
Laboratorienmöbel

Max Kohl A.-G. Chemnitz 4

Gründungsjahr 1876

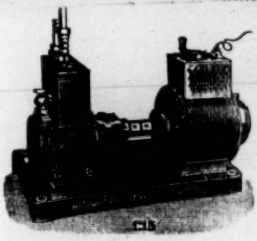
Der Kauf von physikalischen Apparaten ist Vertrauenssache!

Pfeiffer's

Quecksilber-Dampfstrahlpumpe
ganz aus Stahl D. R. P. angem.

15 Liter bis zum Aussetzen jeder Entladung in 10 Sek. vom Vorvakuum ab.
Listen von Abt. H anfordern.

Vgl. Techn. Physik, 1922, Heft 12. Phys. Ztschr. 1922, pag. 463.

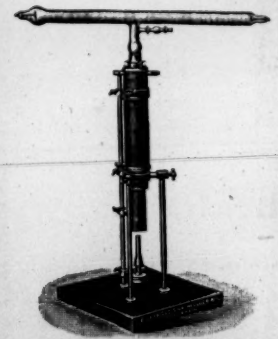


Rot. Kammer-Öl-Luftpumpe D.R.P.

Hochvakuum-Pumpen, Vakua bis $^1/_{1\,000\,000}$ mm Hg.
Saugleistung bis 120 cbm per Stunde
Photometer aller Systeme
Öl-Prüfapparate, Schnellviskosimeter usw.
Funken-Induktoren bis 1000 mm Funkenlänge
Oscillographen

Arthur Pfeiffer
Wetzlar 8
Telegr. Vakupfeif. — Tel. 85 u. 86.

Neue Hochvakuum-Diffusions-Pumpe aus Metall
nach Prof. Gaede
D.R.P. und Auslandspatente



$^1/_{10}$ nat. Gr.

Saugleistung: 15 Liter per Sek.
Vorvakuum: 20 mm
„Vergl. Zeitschrift für Technische Physik, Jahrg. 1923, Nr. 10"

Alleinige Hersteller

E. Leybold's Nachfolger A.-G.
Köln a/Rhein, Brüderstr. 7

Sonderliste auf Wunsch

Für den Anzeigenteil verantwortlich S. Hirzel in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.